
Rastersondenmikroskopische Untersuchungen zur Deposition molekularer Magnete auf Oberflächen

Vom

Fachbereich Physik der



zur

Erlangung des akademischen Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

am

28. April 2009

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Miriam Klusmann

aus Georgsmarienhütte

- 1. Gutachter:** Prof. Dr. Marika Schleberger
- 2. Gutachter:** Prof. Dr. Heiko Wende

Eingereicht am: 18.11.2008

Tag der Disputation: 28.04.2009

Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. Stefan Thomae

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Rastersondenmikroskopische Untersuchungsmethoden	5
2.1	Rastertunnelmikroskopie	6
2.2	Rasterkraftmikroskopie	8
2.2.1	Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus	10
2.2.2	Rasterkraftmikroskopie mit schwingendem Cantilever	12
3	Molekulare Magnete und ihr Anwendungspotenzial	17
3.1	Rein organische magnetische Materialien	18
3.2	Metallorganische magnetische Materialien	18
3.3	Anwendungsmöglichkeiten für molekulare Magnete	21
4	Techniken zur Präparation molekularer Magnete auf Oberflächen	23
4.1	Überblick über verschiedene Verfahren zur Moleküldeposition	23
4.1.1	Molekularstrahldeposition (MBD)	23
4.1.2	Filamentmethode nach Zambelli <i>et al.</i>	24
4.1.3	Technik des trockenen Kontakttransfers (DCT) nach Albrecht und Lyding	25
4.1.4	Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik)	26
4.1.5	Chemische Herangehensweisen an die Moleküldeposition	27
4.1.6	Weitere Techniken zur Erzeugung dünner magnetischer Filme	34
4.1.7	Methoden zur Mikro- und Nanostrukturierung von Oberflächen mit molekularen Magneten	35
4.2	Detaillierte Beschreibung der Pulsventiltechnik	42
4.2.1	Grundprinzip der Methode	42
4.2.2	Historischer Überblick	43
4.2.3	Vorzüge gegenüber anderen Techniken	47
4.2.4	Charakterisierung des für die Moleküldeposition verwendeten Ventils	50
5	Charakterisierung der verwendeten Moleküle, Substrate und Lösungsmittel	55
5.1	Die Moleküle	55
5.1.1	Galvinoxyl	55
5.1.2	Mo ₇₂ Fe ₃₀	58
5.2	Die Substrate	60
5.2.1	KBr(100)	61

5.2.2	CaF ₂ (111)	66
5.2.3	HOPG(0001)	70
5.3	Die Lösungsmittel	79
5.3.1	Ethanol	79
5.3.2	Milli-Q-Wasser	80
6	Auswirkungen von Ethanol auf KBr(100)-Oberflächen	81
6.1	Bekannte Tatsachen über Wechselwirkungen zwischen KBr und Ethanol . .	82
6.1.1	Reaktionsfähigkeit von Alkoholen mit Alkalihalogeniden	82
6.1.2	Löslichkeit von Kaliumbromid in Ethanol	83
6.1.3	Auflösung von Alkalihalogenidkristallen	83
6.2	Einfluss von Ethanol auf Kaliumbromid unter Umgebungsbedingungen . . .	85
6.2.1	Typische Ergebnisse der Rotationsbeschichtung	86
6.2.2	Rolle der Beschaffenheit der Spaltoberfläche	90
6.2.3	Rolle der für die Präparation gewählten Umdrehungszahl	91
6.2.4	Rolle der umgebenden Atmosphäre	94
6.2.5	Feinstruktur von Grubenzentren und Grubenwänden	96
6.3	Erklärung der Beobachtungen	98
6.3.1	Entstehungsursachen für Ätzgruben	99
6.3.2	Zusammenhang zwischen Ätzgrubenmorphologie und Versetzungsart	103
6.3.3	Geometrische Ableitung der Ausrichtung der Ätzgruben entlang der [100]-Richtungen der Kaliumbromidoberfläche	105
6.4	Einfluss von Ethanol auf Kaliumbromid unter Vakuumbedingungen	112
6.4.1	Probentrocknung an Luft	112
6.4.2	Probentrocknung im UHV	113
6.5	Einfluss von Ethanol auf Kaliumbromid unter UHV-Bedingungen	114
6.5.1	Messungen zum frühestmöglichen Zeitpunkt nach der Präparation . .	115
6.5.2	Messungen zu späteren Zeitpunkten nach der Präparation	117
6.5.3	Messungen nach Ablauf des Ätzprozesses	118
6.5.4	Quantitative Analyse der Ostwald-Reifung	120
6.5.5	Messungen nach dem Heizen	123
7	Molekulare Magnete auf Isolatoroberflächen	125
7.1	Zeitliche Entwicklung einer mit Ethanol und Galvinoxyl besprühten KBr(100)- Oberfläche	125
7.2	Analyse der Galvinoxylmolekülinsele auf KBr(100)	131
7.3	Galvinoxyl auf an Luft gespaltenem CaF ₂ (111)	133
8	Mo₇₂Fe₃₀ auf HOPG(0001)-Oberflächen	135
8.1	Messungen nach dem Aufbringen von Lösungen A und B	136
8.2	Erklärungsmodell für die ausgebildeten Strukturen	139
8.3	Messungen nach dem Aufbringen von Lösungen D und C	143
9	Zusammenfassung	153

A	Praktische Tipps zum Gebrauch des easyPLL plus-Systems	157
B	Die Spaltvorrichtung und kompatible Probenhalter	161
	Literaturverzeichnis	165

Abbildungsverzeichnis

1.1	Auftragung der Speicherdichte von IBM-Festplatten gegen die Zeit	2
2.1	Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskops	7
2.2	Schematische Darstellung eines im Kontaktmodus betriebenen Rasterkraftmikroskops	11
2.3	Veränderung einer Probenoberfläche durch den Gebrauch des Kontaktmodus	12
2.4	Schematische Darstellung eines im TappingMode TM betriebenen Rasterkraftmikroskops	16
2.5	Schematische Darstellung eines im Selbstanregungsmodus betriebenen Rasterkraftmikroskops	16
3.1	Strukturdarstellungen der Einzelmolekülmagnete Mn12ac und Fe8	19
3.2	Energieniveaudiagramme für einen Einzelmolekülmagneten mit Spin S im Nullfeld, bei Anlegen und nach Abschalten eines externen Magnetfeldes . .	20
3.3	Technische Anwendungsfelder für molekulare Magnete	22
4.1	Anordnungen der Y-artigen Langmuir-Blodgett-Filme für verschiedene Lipid : Cluster-Verhältnisse	26
4.2	Strategien zum Verankern von Einzelmolekül-Magneten auf Oberflächen . .	28
4.3	SAM mit COOH-Endgruppen als Haftvermittler zum Anbinden von Manganchustern an ein Goldsubstrat	31
4.4	Drei-Schritt-Prozedur zum Aufbringen molekularer Magnete auf Si(100)-Oberflächen	32
4.5	Zwei-Schritt-Prozedur zum Aufbringen molekularer Magnete auf Goldoberflächen unter Ausnutzung elektrostatischer Wechselwirkung	33
4.6	Schematische Darstellung der LCW-Methode und AFM-Aufnahme des in den Experimenten benutzten Stempels	35
4.7	Schematische Darstellung der Oberflächenglättung und Aggregation molekularer Magnete im Zuge der lithographisch kontrollierten Entmischung . .	37
4.8	Schematische Darstellung des indirekten und direkten Mikrokontaktdruckens	38
4.9	Schematische Darstellung der lokalen Oxidations-Nanolithographie und der Elektronenstrahl-Lithographie zur Vorstrukturierung von Si(100) für die Aufnahme molekularer Magnete	40
4.10	Schematische Darstellung eines experimentellen Aufbaus zur Pulsinjektion .	43
4.11	Explosionszeichnungen und Photographie eines Pulsventils der Serie 9 des Herstellers Parker Hannifin Corporation	51

4.12	Graphische Auftragung von mittels des im Text beschriebenen Pulsventils injiziertem Volumen gegen die Öffnungszeit für drei verschiedene Lösungsmittel ohne Druckunterschied zwischen Ein- und Austrittsseite (beidseitig Atmosphärendruck)	52
4.13	Graphische Auftragung von mittels des im Text beschriebenen Pulsventils injiziertem Volumen gegen die Öffnungszeit für drei verschiedene Lösungsmittel mit Druckunterschied zwischen Ein- und Austrittsseite (Atmosphärendruck – Vorvakuum)	53
4.14	Graphische Auftragung von mittels des im Text beschriebenen Pulsventils injiziertem Volumen technischen Isopropanols gegen die Öffnungszeit für verschiedene Druckunterschiede zwischen Ein- und Austrittsseite	54
5.1	Konfigurationsformel für Galvinoxyl und dreidimensionale Darstellung des Radikals inklusive van der Waals-Oberfläche und zwei intramolekularen Abständen zur Abschätzung der Molekülgröße	56
5.2	Anordnung von Galvinoxyl-Radikalen im Molekulkristall mit einigen intermolekularen Abständen	57
5.3	Strukturdarstellung eines $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clusters und Ikosidodekaeder, der durch die 30 Fe^{3+} -Ionen des Moleküls aufgespannt wird	59
5.4	Struktur einer Schicht aus $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern in Wire-Frame-Darstellung und Kontaktbereich zwischen zwei Clustern in Polyederdarstellung	60
5.5	Kugelmodell eines KBr-Kristalls und Kristallgitter des Einheitswürfels	61
5.6	Topographie einer durch das Spalten an Luft erhaltenen und nicht nachfolgend geheizten KBr(100)-Oberfläche nebst Simulationen des Topographiekontrasts sowie Höhenprofil entlang des blauen Pfeils	63
5.7	Topographien einer durch Elektronen gezielt vorstrukturierten KBr(100)-Oberfläche und einer Oberfläche, die nachfolgend mit SubPc-Molekülen bedampft worden war	65
5.8	Kugelmodell eines CaF_2 -Kristalls und Kristallgitter des Einheitswürfels	66
5.9	Topographie einer durch das Spalten im UHV erhaltenen $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche und entlang der nummerierten, blauen Pfeile aufgenommene Höhenprofile	68
5.10	Topographien von durch niederenergetische Elektronen und hochenergetische Xenonionen induzierten Veränderungen in $\text{CaF}_2(111)$ -Oberflächen	69
5.11	Lagenstruktur eines Graphitkristalls und Anordnung der kovalent gebundenen Kohlenstoffatome in der (0001)-Oberfläche	70
5.12	Topographie einer HOPG(0001)-Oberfläche und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils	72
5.13	STM-Aufnahme eines Bereichs einer HOPG(0001)-Oberfläche mit Überstruktur und Erklärungsmodell für die Abbildung	77
5.14	Struktur eines freien Ethanolmoleküls	79
5.15	Struktur eines freien Wassermoleküls	80
6.1	In einer KBr(100)-Oberfläche erzeugtes spiralförmiges Ätzmuster	85
6.2	Prozessablauf der Rotationsbeschichtung	86

6.3	Topographie einer KBr(100)-Oberfläche nach der Rotationsbeschichtung mit (50 – 60) μl Ethanol in zweidimensionaler Draufsicht und Pseudo-3D-Darstellung	87
6.4	Topographie und Phasenbilder einer KBr(100)-Oberfläche nach der Rotationsbeschichtung mit (50 – 60) μl Ethanol	89
6.5	Auswirkungen des Ethanolätzens auf eine schlecht gespaltene KBr(100)-Oberfläche	90
6.6	Vergleich von Topographien und zugehörigen Pseudo-3D-Darstellungen zweier KBr(100)-Oberflächen nach der Rotationsbeschichtung mit (50 – 60) μl Ethanol bei unterschiedlichen Drehzahlen	92
6.7	Weiterer Vergleich von Topographien und zugehörigen Pseudo-3D-Darstellungen zweier KBr(100)-Oberflächen nach der Rotationsbeschichtung mit etwa 50 μl Ethanol bei unterschiedlichen Drehzahlen	93
6.8	Topographien einer KBr(100)-Oberfläche nach der Rotationsbeschichtung (1500 Umdrehungen pro Minute) mit weniger als (50 – 60) μl Ethanol unter Argonatmosphäre	95
6.9	Topographien einer KBr(100)-Oberfläche nach der Rotationsbeschichtung (5000 Umdrehungen pro Minute) mit etwa 50 μl Ethanol unter Argonatmosphäre	96
6.10	Topographien von Grubenzentren	97
6.11	Topographie eines $211.2 \times 181.0 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitts aus einer Grubenwand	98
6.12	Stufenversetzung in einem kubisch primitiven Gitter und Anordnung von Atomen um eine Stufenversetzung in einem Kristall mit Natriumchloridstruktur	100
6.13	Schraubenversetzung in einem kubisch primitiven Gitter und Anordnung von Atomen um eine Schraubenversetzung in einem Kristall mit Natriumchloridstruktur	100
6.14	Auflösung einer perfekten Oberfläche durch zweidimensionale Lochkeimbildung	101
6.15	Geschwindigkeiten für die Zersetzung einer Oberfläche an einer Versetzung sowie an einer versetzungsfreien Stelle	102
6.16	Zusammenhang zwischen der Form einer Ätzgrube und der Lage der Versetzungslinie bezüglich der Oberfläche	103
6.17	Kaliumbromidkristall mit (100)-Spaltflächen, eingezeichneter Gleitebene und zugehörigem Burgers-Vektor und Versetzungsgruben	104
6.18	Schematische Darstellung einer KBr(100)-Oberfläche	105
6.19	Ausbildung von Ätzgruben in einer KBr(100)-Oberfläche durch isotrop verlaufendes Ethanolätzen bis zur Entfernung von 137 Ionen	108
6.20	Fortsetzung der in der Abbildung 6.19 dargestellten Ausbildung von Ätzgruben in einer KBr(100)-Oberfläche bis zur Entfernung von 225 Ionen . . .	109
6.21	Ausbildung von Ätzgruben in einer KBr(100)-Oberfläche unter Berücksichtigung des ionischen Charakters der Oberfläche bis zur Entfernung von 129 Ionen	110

6.22	Fortsetzung der in der Abbildung 6.21 dargestellten Ausbildung von Ätzgruben in einer KBr(100)-Oberfläche bis zur Entfernung von 225 Ionen . . .	111
6.23	Topographie und Phasenbild einer KBr(100)-Oberfläche nach dem Besprühen mit etwa 500 μl Ethanol und dem Trocknen an Luft	112
6.24	Topographie eines $2.1 \times 2.1 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitts aus Abbildung 6.23 und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils	113
6.25	Topographien einer KBr(100)-Oberfläche nach dem Besprühen mit etwa 150 μl Ethanol und dem Trocknen im UHV	114
6.26	Vergleich der Topographien von KBr(100)-Oberflächen kurz nach dem Besprühen mit 40 μl Ethanol und davor	115
6.27	Topographie einer KBr(100)-Oberfläche kurz nach dem Besprühen mit 150 μl Ethanol und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils	116
6.28	Topographien von KBr(100)-Oberflächen im fortgeschrittenen Ätzstadium .	117
6.29	Langzeitmessung eines $250 \times 250 \text{ nm}^2$ großen Bereichs einer KBr(100)-Oberfläche nach dem Besprühen mit 30 μl Ethanol	118
6.30	Ermittlung der Fluthöhe zur quantitativen Auswertung der Ostwald-Reifung	120
6.31	Zeitliche Entwicklung der Ostwald-Reifung	122
6.32	Einfluss des Heizens auf die Ostwald-Reifung einer mit Ethanol besprühten KBr(100)-Oberfläche anhand des Vergleichs zweier Topographien	123
7.1	Topographien von $200 \times 200 \text{ nm}^2$ großen Bereichen einer mit etwa 40 μl einer Lösung, die 20 mg Galvinoxyl pro Liter Ethanol enthielt, besprühten KBr(100)-Oberfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Präparation durch Pulsinjektion	127
7.2	Topographien zum Vergleich von Stufenkanten auf einer unbesprühten, einer mit 150 μl Ethanol besprühten und einer mit etwa 40 μl einer Lösung, die 20 mg Galvinoxyl pro Liter Ethanol enthielt, besprühten KBr(100)-Oberfläche	128
7.3	Vergleich einer Topographie, die das Ergebnis der Molekularstrahldeposition von SubPc auf eine mittels Elektronen vorstrukturierte KBr(100)-Oberfläche zeigt, mit einer Topographie einer mit etwa 40 μl einer Lösung, die 20 mg Galvinoxyl pro Liter Ethanol enthielt, besprühten KBr(100)-Oberfläche . . .	129
7.4	Typische Topographien einer mit etwa 40 μl einer Lösung, die 20 mg Galvinoxyl pro Liter Ethanol enthielt, besprühten KBr(100)-Oberfläche	131
7.5	Vorder- und Seitenansicht eines Galvinoxylmoleküls mit Abschätzungen für die Molekülgröße	132
7.6	Pseudo-3D-Darstellungen dreier Galvinoxylmolekülinseln auf KBr(100)-Oberflächen und Analyse der Inselhöhe mittels Linienprofilen	132
7.7	Topographien von $250 \times 250 \text{ nm}^2$ großen Bereichen einer durch das Spalten an Luft erzeugten $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche vor und nach dem Besprühen mit etwa 40 μl einer galvinoxylmolekülhaltigen Ethanollösung ($\phi = 20 \text{ mg/l}$) . .	134
8.1	Topographien einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der Lösung A und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils	137
8.2	Topographien einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der Lösung B und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils	139

8.3	Drei mögliche Ausrichtungen eines Fe^{3+} -Ionendreiecks eines in einer HOPG(0001)-Oberflächenmulde sitzenden $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clusters parallel zum Substrat	141
8.4	Anordnung von sechs $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern auf einer HOPG(0001)-Oberfläche zu einem hexagonalen Ring	142
8.5	Erscheinungsbild einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der Lösung D im realen und reziproken Raum	144
8.6	Topographie einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der Lösung C und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils	146
8.7	Topographie einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der neuen Lösung C und Höhenprofile entlang der beiden blauen Pfeile	147
8.8	Topographien der beiden Gitter aus der Abbildung 8.7 mit höherer Auflösung als dort	148
8.9	Zu erwartendes Aussehen einer $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Schicht, deren molekulare Anordnung durch die Lage der M- β -Plätze eines zugrunde liegenden Moiré-Rotationsmusters auf HOPG bestimmt wird	150
B.1	Vorrichtung zum Spalten von Kristallen unter Ultrahochvakuumbedingungen	162

Tabellenverzeichnis

2.1	Wechselwirkungskräfte zwischen zu untersuchender Probenoberfläche und Spitze eines Rasterkraftmikroskops	9
4.1	Chronologische Auflistung von Anwendungen der Pulsventiltechnik	46
5.1	Tunnelparameter für die Abbildung von hexagonalen Überstrukturen auf HOPG(0001)-Oberflächen und ihre gemessenen Periodizitäten und Korruptionen	76
5.2	Bindungslängen und -winkel im freien Ethanolmolekül	79
5.3	Bindungslängen und -winkel im freien Wassermolekül	80
6.1	Löslichkeit von Kaliumbromid in Wasser, Methanol und Ethanol bei verschiedenen Temperaturen	83
6.2	Abstände der Ionen auf den Plätzen 1 bis 42 in der Abbildung 6.18 vom Zentralion 0 in Vielfachen der Stufenhöhe $h = 0.33$ nm und deren Anzahl	106
A.1	Vom gewählten Lock range abhängige Faktoren für die Umrechnung der in nA gemessenen Frequenzverschiebung df in einen Wert mit der Einheit Hz	158

Kapitel 1

Einleitung

An den Beginn dieser wissenschaftlichen Abhandlung sei folgende Eröffnungsthese gestellt:

Molekulare Magnete können Speichermedien von morgen sein!

Dass man neue Wege beschreiten muss, wenn die Kapazität heutiger Speichermedien einmal nicht mehr ausreichen sollte, liegt auf der Hand. In herkömmlichen Technologien, wie zum Beispiel Festplatten, dienen Chromoxid- oder Eisenoxidteilchen auf einer dünnen Plastikfolie und eine kleine Spule, mit welcher die Magnetisierung in die eine oder andere Richtung eingeschrieben wird, dem möglichst langfristigen Speichern von Daten. Die Miniaturisierung dieser Systeme war bislang ein gangbarer Weg, um große Datenmengen auf kleinem Raum unterzubringen. In diesem Zusammenhang wird in der Abbildung 1.1 die zeitliche Entwicklung der Speicherdichte von IBM-Festplatten seit der Vorstellung des RAMAC-Modells im Jahre 1956 dargestellt [1]. Dieses erste magnetische Festplattenlaufwerk verfügte über eine für damalige Verhältnisse enorme Gesamtspeicherkapazität von 5 Megabyte, welche sich auf 50 Speicherplatten mit 61 cm Durchmesser verteilte [2]. Seitdem stieg die Speicherdichte kontinuierlich an – in der Zeit ab etwa 1991 sogar so stark, dass sie sich innerhalb eines Jahres verdoppelte. Zum Vergleich sei hier angeführt, dass die Verdopplung der Anzahl Transistoren pro Einheitsfläche Silizium und damit die der Leistungsfähigkeit von Computer-Chips gemäß dem Mooreschen Gesetz eineinhalb Jahre benötigt [3]. Aber die Graphik verrät auch Unerfreuliches in Bezug auf das Speichervermögen konventioneller Speichermedien. Sie zeigt, dass der superparamagnetische Effekt dem stetigen Anstieg der Speicherdichte irgendwann ein Ende setzen wird, und das scheinbar schon ziemlich bald. Da die Abbildung 1.1 aber einer Veröffentlichung aus dem Jahre 2000 entnommen ist [1], ist diese physikalische Grenze dort zu niedrig eingezeichnet. Mittlerweile ließen sich im Labor nämlich schon Dichten von 130 GBit/inch^2 demonstrieren und Datenströme mit bis zu 2 GBit/s schreiben und lesen [2], so dass das superparamagnetische Limit oberhalb des zuerst genannten Wertes, also außerhalb des in der Abbildung 1.1 dargestellten Bereichs anzunehmen ist. Irgendwann ist aber definitiv Schluss mit der fortschreitenden Miniaturisierung, denn, werden die magnetischen Körner aus Chrom- oder Eisenoxid zu klein, so reichen bereits thermische Fluktuationen bei Raumtemperatur, um ein gespeichertes Bit wieder zu löschen. Die eingeschriebene Magnetisierung hält dann nur noch Bruchteile von Sekunden. Deswegen muss man sich auf die Suche nach anderen Alternativen für die Datenspeicherung machen. Wünschenswert ist es beispielsweise,

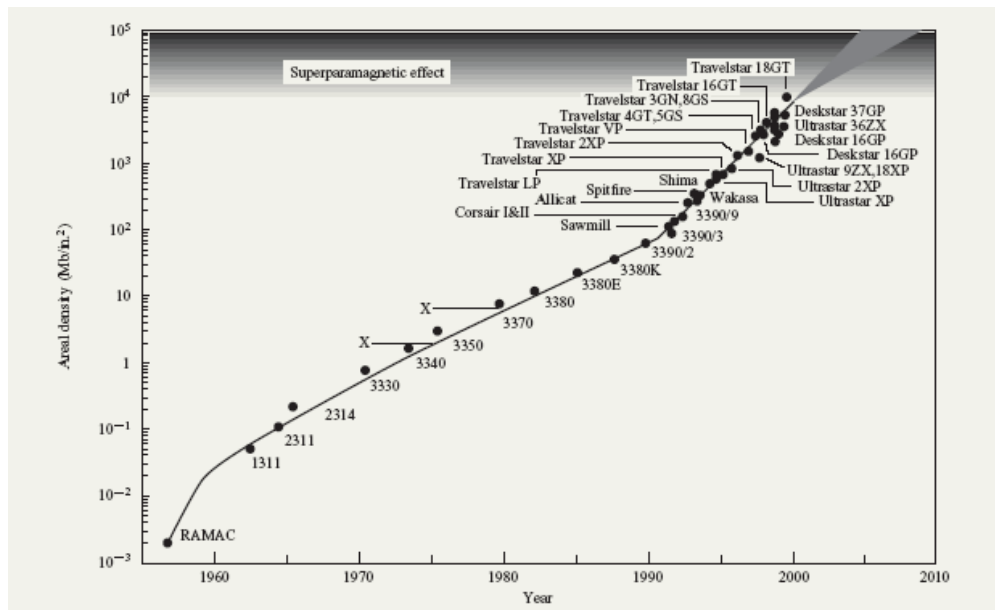


Abbildung 1.1: Auftragung der Speicherdichte von IBM-Festplatten gegen die Zeit, entnommen aus [1].

eine Informationseinheit in einem einzelnen Molekül speichern zu können. Diesbezüglich schrieben Albrecht *et al.* magnetischen Nanopartikeln wie modifiziertem Ferritin, einem ringförmigen Eisenspeicherprotein [4] und somit einem biokompatiblen Magneten auf Molekülbasis bereits im Jahr 2003, Anwendungspotenzial als zukünftige Terabit-Speicher zu, obwohl sie grundlegende Schwierigkeiten in der Partikelabscheidung aus Lösung auf ein Substrat unter Einhaltung einer magnetisch gerichteten Orientierung sahen [2]. Geht man von einem Durchschnittsplatzbedarf pro magnetischem Molekül von weniger als 10 nm^2 aus, der – im Vergleich mit typischen molekularen Dimensionen – als obere Grenze schon sehr hoch angenommen ist, sind in der Tat gigantische Speicherdichten von mehr als einigen zehn Terabit pro Quadratinch erreichbar. Die Voraussetzung hierfür ist allerdings eine regelmäßige und vor allem bekannte Anordnung von schaltbaren Molekülen auf passenden Oberflächen, um die potenziellen Informationsträger adressieren zu können. An diesem Punkt setzen die im Bereich der reinen Grundlagenforschung angesiedelten Experimente der vorliegenden Arbeit an, welche in Laboren am naturwissenschaftlichen Standort der Universität Osnabrück (Westerberg) sowie an den beiden Campi der Universität Duisburg–Essen und während eines fünfwöchigen Forschungsaufenthalts an der Strahllinie IRRSUD der Teilchenbeschleunigeranlage GANIL (Grand Accélérateur National d’Ions Lourds) im französischen Caen durchgeführt worden sind. Es galt, nicht thermische Präparationsmethoden zu finden, mit denen molekulare Magnete auf glatte Oberflächen aufgebracht werden können, da Wärmezufuhr viele Kandidaten für Speicherbausteine der Zukunft zerstört. Die Pulsventiltechnik und das Auftropfen molekülhaltiger Lösungen auf ein geeignetes Sub-

strat mit anschließender Lufttrocknung wurden an verschiedenen Systemen erprobt, wobei Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie die Analyse der erzeugten Probenoberflächen erlaubten.

Vorliegende Dissertation gliedert sich daher – wie folgt:

Dieser bewusst kurzgehaltenen Einleitung schließt sich ein Kapitel über rastersondenmikroskopische Untersuchungsmethoden an. Hiernach wird dem Leser – auf eher populärwissenschaftlicher Ebene, da ein tieferes Eindringen in die Materie des molekularen Magnetismus weit über die Grenzen dieser Arbeit hinausgehen würde – das Wichtigste über molekulare Magnete und ihre möglichen Anwendungen vermittelt. Die Abwägung verschiedener Techniken zur Deposition von Molekülen und speziell molekularen Magneten auf Oberflächen gegeneinander erfolgt im Kapitel 4. Im Anschluss daran werden die nötigsten Charakteristika der verwendeten Moleküle, Substrate und Lösungsmittel beschrieben. Die Unkenntnis über die Auswirkungen von Ethanol auf KBr(100)-Oberflächen an Luft und im Ultrahochvakuum machte die Experimente nötig, deren Ergebnisse im Kapitel 6 präsentiert werden. Die nächsten beiden Kapitel hätten – wie es jetzt an dieser Stelle getan wird – auch zu einem umfangreichen zusammengefasst werden können und beschäftigen sich mit der Deposition molekularer Magnete auf Oberflächen. Sie sind in der genannten Reihenfolge den Systemen Galvinoxyl auf den Isolatoroberflächen KBr(100) und CaF₂(111) sowie Mo₇₂Fe₃₀ auf HOPG(0001)-Oberflächen gewidmet. Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse, die sich im Rahmen der vorliegenden Promotionsarbeit gezeigt haben, in Form einer auflistenden Zusammenfassung genannt. Weniger relevante, aber dennoch zu erwähnende Informationen wurden in den zwei Teile umfassenden Anhang ausgelagert. Das umfangreiche Literaturverzeichnis enthält alle Quellen, die zur Erstellung dieser Dissertation beigetragen haben und hierin als Referenzen eingefügt sind. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis sollen ein schnelleres Auffinden, der dort aufgeführten Inhalte ermöglichen, und sind daher hinter dem Inhaltsverzeichnis angesiedelt.

Dem interessierten Leser sei nun viel Spaß bei der – hoffentlich angenehmen – Lektüre des Geschriebenen gewünscht!

Kapitel 2

Rastersondenmikroskopische Untersuchungsmethoden

Alle Techniken der Rastersondenmikroskopie zielen darauf ab, in einem Rasterverfahren mittels einer geeigneten Sonde ein unmittelbares räumliches Abbild der zu untersuchenden Oberflächeneigenschaften eines Festkörpers zu erstellen – und das mit einer Auflösung, die von optischen oder Elektronenmikroskopen nicht erreicht werden kann. Was lange Zeit nur dem Rastertunnelmikroskop (*scanning tunneling microscope*, STM) vorbehalten war, nämlich subatomare Details einer Festkörperoberfläche sichtbar zu machen, ist Giessibl *et al.* mittlerweile auch mit einem Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) gelungen [5]. Eine derart hohe Auflösung ist aber keineswegs Laborstandard und daher nicht mit jedem x-beliebigen AFM zu erzielen.

Zur Aufnahme von Bildern mittels eines Rastersondenmikroskops wird entweder die Sonde in sehr geringem Abstand über die Probenoberfläche geführt, so dass Punkt für Punkt ein Messwert aufgenommen werden kann, oder die Probe relativ zur Sonde bewegt. Eine zuverlässige Ansteuerung der gewünschten Messpositionen wird unter Ausnutzung des inversen piezoelektrischen Effekts üblicherweise durch Stillelemente aus PZT-5H, einer Verbindung aus den Elementen Blei, Titan und Zirkon ($\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$), bewerkstelligt. Hierfür haben sich Dreibein- und Röhrenscanner bewährt, wobei letztere gegenüber ersteren vielerlei Vorteile aufweisen [6]. Sie erlauben nicht nur das Rastern größerer Bereiche einer Oberfläche und infolge höherer Resonanzfrequenzen die Wahl höherer Rastergeschwindigkeiten, sondern auch eine kompaktere Bauweise von Rastersondenmikroskopen und sind daher auch in allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopen zu finden. Für die durchgeführten Messungen wurden unter anderem ein UHV AFM/STM sowie ein Micro-STM des Herstellers OMICRON (Taunusstein, Deutschland) benutzt. Beide Geräte wurden in der Regel durch ihre werkseitig mitgelieferten Steuerelektroniken angetrieben, wobei für rasterkraftmikroskopische Untersuchungen im FM-Modus manchmal auch das easyPLL plus-System des Herstellers Nanosurf (Liestal, Schweiz) zum Einsatz kam (s. Anhang A). Desweiteren standen mit dem DimensionTM 3100 von Digital Instruments Veeco (Santa Barbara, Kalifornien, USA), dem AutoProbeTM CP von ThermoMicroscopes (Sunnyvale, Kalifornien, USA) und dem MultiModeTM SPM von Digital Instruments Veeco (Santa Barbara, Kalifornien, USA) auf den Betrieb unter Umgebungsbedingungen ausgerichtete Rastersondenmikroskope und dazu passende Messelektroniken zur Verfügung.

Die Möglichkeit der Bildaufnahme basiert auf Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probe und der Detektion derselben. Registrierte x, y, z -Tripel von Messwerten können in Form von zweidimensionalen Bildern visualisiert werden, für welche eine zugehörige z -Farbskala im Fall von Topographien Informationen über die gemessenen Höhen enthält, oder aber als Pseudo-3D-Darstellungen. In der vorliegenden Arbeit finden sich beide Arten für die Präsentation von Messdaten, zu deren Aufbereitung ausschließlich verschiedene Versionen der kostenfreien SPM-Software WSxM des spanischen Unternehmens Nanotec Electronica S. L. verwendet worden sind [7] – und nicht die Programme, mit denen die Mikroskopherstellerfirmen ihre Messrechner ausgestattet haben. Bei allen gezeigten Bildern handelt es sich, sofern nicht anders vermerkt, um Rohdaten, an welchen, wenn notwendig, ein lokaler oder globaler Ebenenabzug vorgenommen worden ist. Dies ist bei der quantitativen Analyse von Höhenunterschieden einer Probenoberfläche aus Topographie-Aufnahmen dadurch berücksichtigt worden, dass die ausgewerteten Linienprofile zumeist entlang der schnellen Richtung der Rasterbewegung (x -Richtung) verliefen.

Mit der Rastersondenmikroskopie, an deren Beginn die Erfindung des Rastertunnelmikroskops durch G. Binnig und H. Rohrer im Jahre 1981 stand [8, 9], ist es möglich, selbst lokale Unregelmäßigkeiten in oder auf einer Oberfläche wie Punktdefekte und Adsorbate auf atomarer Ebene sichtbar zu machen. Aber die direkte Bilderzeugung ist nicht das Einzige, wozu ein Rastersondenmikroskop genutzt werden kann. Spektroskopische Messungen lokaler Oberflächeneigenschaften sind ebenso zugänglich wie gezielte Manipulationen von Oberflächenstrukturen. Aufgrund dieser vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten haben Rastersondenmikroskope wie das Rastertunnel- und das Rasterkraftmikroskop längst Einzug in nahezu jedes oberflächenphysikalische Labor gefunden.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

In der Rastertunnelmikroskopie dient eine scharfe, metallische Spitze, üblicherweise aus Platin-Iridium- oder Wolframdraht mechanisch oder elektrochemisch gefertigt, als Sonde, die sehr nahe (zwischen 0.3 und 1 nm) über der Oberfläche einer leitenden Probe bewegt wird. Ist der Abstand hinreichend klein (< 1 nm), überlappen die Wellenfunktionen von Spitze und Probe, weswegen beim Anlegen einer Spannung U_T zwischen Probe und Spitze (typischerweise 10 mV – 1 V) trotz der vorhandenen Tunnelbarriere ein nach den Gesetzen der klassischen Physik nicht erlaubter Tunnelstrom I_T von wenigen pA bis hin zu einigen nA fließen kann. Der Tunnelstrom hängt in guter Näherung linear von der angelegten Spannung U_T und exponentiell vom Spitze-Probe-Abstand z ab [9], so dass sich der folgende Zusammenhang formulieren lässt:

$$I_T \propto U_T \exp(-2\kappa z) \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} . \quad (2.1)$$

Die Abfallrate κ berechnet sich mit einer für Metalle typischen, die Tunnelbarriere repräsentierenden Austrittsarbeit Φ von 4 eV, der Elektronenmasse m und der Planck-Konstante \hbar

zu $\kappa \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$, was bedeutet, dass der Tunnelstrom um eine Größenordnung zunimmt, wenn der Spitze-Probe-Abstand um nur 1 \AA verringert wird.

Zur Gewinnung einer topographischen Abbildung der Oberfläche wird der Tunnelstrom mittels geeigneter Messtechniken für jeden Rasterpunkt registriert und einer Regelelektronik zugeführt (vgl. Abbildung 2.1), wo das empfangene Messsignal mit einem vorgegebenen Wert für den Tunnelstrom verglichen wird. Ist der aktuelle Wert des Tunnelstroms bezüglich des Sollwertes zu groß, sind Spitze und Probe zu nahe beieinander. Im umgekehrten Fall ($I_{T, \text{Ist}} < I_{T, \text{Soll}}$) sind beide zu weit voneinander entfernt. Die Aufgabe der Regelelektronik

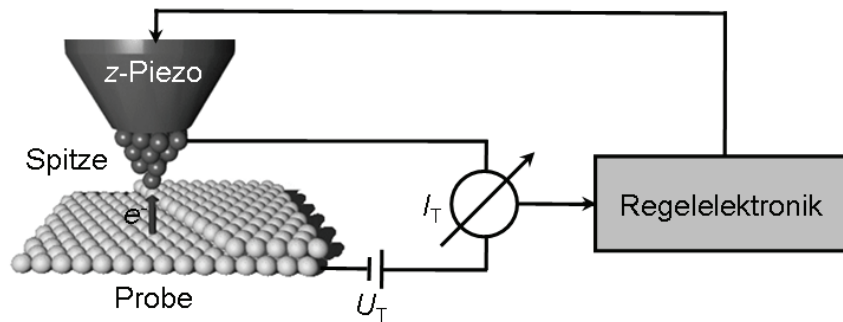


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskops.

besteht nun darin, die am z-Piezo anliegende Hochspannung so zu verändern, dass Spitze und Probe einen Abstand zueinander einnehmen, der dem vorgegebenen Tunnelstrom entspricht. Dieser Betriebsmodus eines Rastertunnelmikroskops trägt im Englischen wegen der Konstanzhaltung des Tunnelstroms die Bezeichnung *constant current mode* und ist für Proben zu verwenden, die im gerasterten Bereich nicht atomar glatt sind, sondern Höhenunterschiede aufweisen. Da der Regelung genug Zeit gegeben werden muss, um Abweichungen vom Sollwert des Tunnelstroms zu kompensieren, darf die Rastergeschwindigkeit nicht zu schnell gewählt werden. Zu beachten ist ferner, dass es sich bei einer so aufgenommenen Topographie nicht unbedingt um die Abbildung der rein geometrischen Struktur der Oberfläche handelt, da diese durch die Gesamtladungsdichte der Elektronen gegeben ist, ein Rastertunnelmikroskop in Abhängigkeit von der Position der Spitze aber nur die lokale Zustandsdichte (*local density of states*, LDOS) der Probenoberfläche bei der Fermienergie misst [10]. Durch diese Tatsache erklären sich auch die im Kapitel 5 bei der Charakterisierung von HOPG(0001)-Oberflächen angeführten ungewöhnlichen Beobachtungen, wie zum Beispiel das Fehlen jedes zweiten Kohlenstoffatoms in rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen und die Ausbildung von Moiré-Rotationsmustern (s. Unterabschnitt 5.2.3). Eine Identifizierung von STM-Topographien mit dem echten topographischen Erscheinungsbild der gemessenen Oberfläche ist daher streng genommen allenfalls für Metalle zulässig [11].

Für die Abbildung atomar glatter Probenoberflächen kann man sich auch des *constant height mode* bedienen. In dieser Betriebsart wird auf ein Nachführen der Spitze durch den

z -Piezo verzichtet, was durch eine abgeschaltete beziehungsweise sehr langsam eingestellte Regelelektronik realisiert wird. Veränderungen der Oberflächeneigenschaften manifestieren sich hier im Tunnelstrombild. Der große Vorteil dieses Betriebsmodus sind die hohen Rastergeschwindigkeiten, mit denen gearbeitet werden kann. Folglich weisen im *constant height mode* aufgenommene Bilder weniger Einflüsse von thermischer Drift und Piezohysterese auf. Außerdem ist die Möglichkeit des Studiums dynamischer Prozesse auf Oberflächen gegeben.

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Das erste Rasterkraftmikroskop wurde der naturwissenschaftlichen Öffentlichkeit in demselben Jahr von G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber vorgestellt [12], in dem der Nobelpreis für Physik an G. Binnig und H. Rohrer für ihre Verdienste um die Rastertunnelmikroskopie vergeben wurde, also 1986. Dieses Ereignis war nach der Präsentation des ersten Rastertunnelmikroskops ein halbes Jahrzehnt zuvor ein weiterer Meilenstein in der Geschichte der Nanotechnologie und eröffnete den Zugang zur direkten Abbildung von Oberflächen nicht leitender Proben mit atomarer Auflösung. Die Bildgewinnung mittels eines Rasterkraftmikroskops basiert nämlich – wie die Bezeichnung schon impliziert – nicht auf einem Austausch von Elektronen zwischen der Sonde und der zu untersuchenden Oberfläche, der primären Wechselwirkung in der Rastertunnelmikroskopie, sondern auf Kräften. Diese können kurz- oder langreichweitig sein und einen repulsiven oder attraktiven Charakter haben (s. Tabelle 2.1). Ferner müssen sie auf geeignete Art und Weise registriert werden können und über physikalische Größen, wie zum Beispiel die Auslenkung, Schwingungsamplitude oder Verschiebung der Resonanzfrequenz der Messsonde erfassbar sein.

Als Kraftsensoren bieten sich kommerziell erhältliche Cantilever an, deren Wahl auf die jeweilige Messung abgestimmt sein sollte. Alle in den Kapiteln 6 bis 8 gezeigten Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen wurden unter Verwendung von Cantilevern des Typs NCH-R des Herstellers Nanosensors (Wetzlar, Deutschland) gewonnen. Bei diesen Kraftsensoren handelt es sich um mikrofabrizierte Blattfedern aus Silizium, die als quaderförmige Balken der Länge $125\text{ }\mu\text{m}$, Breite $30\text{ }\mu\text{m}$ und Dicke $4\text{ }\mu\text{m}$ ausgeführt sind. Am freiem Ende funktiert auf einer der beiden großen Seitenflächen eine kleine Pyramide mit polygonaler Basis als Messspitze mit einem Radius von ungefähr 10 nm (vgl. Abbildung 2.2). Die andere große Quaderfläche (Rückseite des Cantilevers) ist mit einer hochreflektierenden Schicht aus Aluminium versehen. Die geometrischen Abmessungen und das Material bedingen eine Federkonstante k um 42 N/m und eine Resonanzfrequenz f_{res} von etwa 320 kHz . Infolge der Einwirkung von Kräften wird sich der Cantilever verbiegen und, wenn er oszilliert, seine Schwingungseigenschaften verändern. Die Auslenkung aus der Ruhelage lässt bei bekannter Federkonstante nach dem Hookeschen Gesetz direkt auf die Größe der angreifenden Kräfte schließen. In vielen Rasterkraftmikroskopen – so auch in den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten – wird zur Messung der Verbiegung des Cantilevers die Detektion nach dem Lichtzeigerprinzip benutzt (s. Abbildung 2.2). Dabei wird der Cantilever rückwärtig mit einem fokussierten Lichtstrahl unter schrägem Einfallswinkel beschienen und der reflektierte Lichtstrahl in eine in Segmente geteilte Photodiode geleitet [14, 15]. Die Differenz zwischen

Tabelle 2.1: Wechselwirkungskräfte zwischen zu untersuchender Probenoberfläche und Spitze eines Rasterkraftmikroskops nach Referenz [13].

Wechselwirkungskraft	Art der Wechselwirkung	Reichweite
Pauli-Abstoßung	repulsiv	$\approx 0.1 \text{ nm}$
Coulomb-Abstoßung	repulsiv	$\approx 0.1 \text{ nm}$
kovalente Bindung	attraktiv	$\approx 0.1 \text{ nm}$
metallische Bindung	attraktiv	$\leq 1 \text{ nm}$
ionische Bindung	attraktiv	$\leq 1 \text{ nm}$
Kapillarkräfte	attraktiv	$\leq 10 \text{ nm}$
van der Waals-Kräfte	attraktiv	$\leq 100 \text{ nm}$
elektrostatische Kräfte	attraktiv oder repulsiv	mehrere 100 nm
magnetostatische Kräfte	attraktiv oder repulsiv	mehrere 100 nm
elektromagnetische Kräfte	attraktiv oder repulsiv	mehrere 100 nm

den Photoströmen der oberen und unteren Diodenhälfte ist ein Maß für die Verbiegung in vertikaler Richtung. Handelt es sich bei dem Detektor um eine Vierquadranten-Photodiode, so ist neben der Messung des Normalkraftsignals, aus welchem die Topographie der Probenoberfläche bestimmt werden kann, auch die Aufzeichnung des Lateralkraftsignals möglich [16]. Welche Kräfte den Lichtstrahl über die Photodiode wandern lassen, hängt davon ab, wie nahe sich Probe und Spitze während des Messvorgangs kommen.

Beträgt der Abstand weniger als 0.1 nm, überlappen die Elektronenwellenfunktionen der vordersten Spitzenatome mit denen von unter der Spitze befindlichen Oberflächenatomen. Hieraus resultieren Pauli- und Coulomb-Abstoßung und eventuell die Ausbildung kovalenter Bindungen. Bis zu einem Nanometer reichen die Kräfte, die für metallische oder ionische Bindungen verantwortlich sind. Dies sind Bindungen zwischen Atomrümpfen und delokalisierten Elektronen beziehungsweise elektrostatische Kräfte zwischen geladenen Teilchen. Wird das zur Untersuchung einer Probenoberfläche herangezogene Rasterkraftmikroskop unter Umgebungsbedingungen betrieben, also nicht im Vakuum, können Kapillarkräfte einen störenden Einfluss auf die Messung nehmen. Ihre Reichweite beträgt bis zu 10 nm. Sie bewirken eine Anziehung der Spitze zur Probenoberfläche, wenn sich auf dieser ein Flüssigkeitsfilm befindet. Unterhalb von 100 nm Abstand zwischen Probe und Spitze sind van der Waals-Kräfte immer präsent. Diese zwischenmolekularen Kräfte sind ebenfalls attraktiv und im Gegensatz zu elektrostatischen Kräften nicht eliminierbar, da die Wechselwirkungspartner Neutraltelchen sind. Die bereits erwähnten elektrostatischen Kräfte zwischen

Probe und Spitze, welche über mehrere 100 nm wirken können, stellen insbesondere bei der Abbildung von Isolatoroberflächen ein Problem dar, weil Oberflächenladungen nicht abfließen können. Zwecks der Optimierung des Kontrasts in Rasterkraftmikroskopie-Bildern empfiehlt es sich daher, das Potenzialgefälle zwischen Spitze und Probe durch das Anlegen einer externen Spannung, U_{Gap} , auszugleichen. Magnetostatische und elektromagnetische Wechselwirkungskräfte spürt die AFM-Spitze nur, wenn sie eine geeignete Beschichtung hat. Daher werden in der Magnetokraftmikroskopie (*magnetic force microscopy*, MFM), einem bildgebenden Verfahren, das auf die Separierung des topographischen vom magnetischen Kontrast abzielt, ferromagnetisch beschichtete Cantilever benutzt, die in einem vergleichsweise großen Abstand von typischerweise 10 bis 500 nm über eine Probe mit magnetischer Domänenstruktur geführt werden [17–19]. In der Wirbelstrommikroskopie (*eddy current microscopy*, ECM) kombiniert man entweder eine zu Schwingungen angeregte magnetische Spitze mit einer leitfähigen Probe oder eine zu Schwingungen angeregte leitfähige Spitze mit einer magnetischen Probe, um lokale Unterschiede in der elektrischen Leitfähigkeit der Probenoberfläche zu messen oder magnetische Bereichsstrukturen mit einer nicht magnetischen Spitze zu bestimmen [20–22].

Die Vielseitigkeit eines Rasterkraftmikroskops beschränkt sich nicht nur darauf, es durch den Einsatz unterschiedlich beschichteter Cantilever für verschiedenste Oberflächeneigenschaften sensitiv zu machen, sondern besteht auch darin, es in unterschiedlichen Betriebsmodi bedienen zu können. Der gebräuchlichste statische Modus ist der Kontaktmodus. Daneben gibt es weitere Betriebsarten, in denen ein in Schwingung versetzter Cantilever über die Probe geführt wird. Wird die zu untersuchende Oberfläche vom Kraftsensor analysiert, ohne sie jemals zu berühren, spricht man vom Nichtkontaktmodus der dynamischen Rasterkraftmikroskopie. Kommt es im unteren Umkehrpunkt der Oszillation zu einem kurzzeitigen Kontakt mit der Probenoberfläche, trägt die Betriebsart die Bezeichnung TappingModeTM oder auch Intermittent Contact Mode.

2.2.1 Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus

Die konzeptionell einfachste Art, ein Rasterkraftmikroskop zur Gewinnung einer Oberflächentopographie zu nutzen, ist der Betrieb im Kontaktmodus, weil dafür – im Gegensatz zur dynamischen Rasterkraftmikroskopie, wo man zwei braucht – nur ein Regelkreis benötigt wird (s. Abbildung 2.2 im Vergleich mit den Abbildungen 2.4 und 2.5). Die Probe und Spitze befinden sich während des gesamten Rastervorgangs in Kontakt. Damit die Spitze stets auf der Oberfläche verbleibt und nicht infolge von Pauli- und Coulomb-Abstoßung von ihr weggedrückt wird, muss auf den Cantilever parallel zur Oberflächennormalen eine Kraft ausgeübt werden, die den Kontaktverlust verhindert und zudem so zu wählen ist, dass die Gesamtkraft auf die Oberfläche minimal ist, damit Zerstörungen von Probe und/oder Spitze vermieden werden können. Die Kraft, mit der die Spitze auf der Oberfläche aufliegt, sollte daher möglichst kleiner als 1 nN sein. Mittels einer entsprechenden Regelelektronik kann sichergestellt werden, dass der Cantilever an jedem Messpunkt des Rasters eine zu Beginn der Messung durch einen Sollwert für die auf ihn wirkende Normalkraft festgelegte vorgegebene Verbiegung während der gesamten Bildaufnahme beibehält. Wird ein Unterschied der vom Detektor, zum Beispiel einer Photodiode, stammenden Eingabe zum

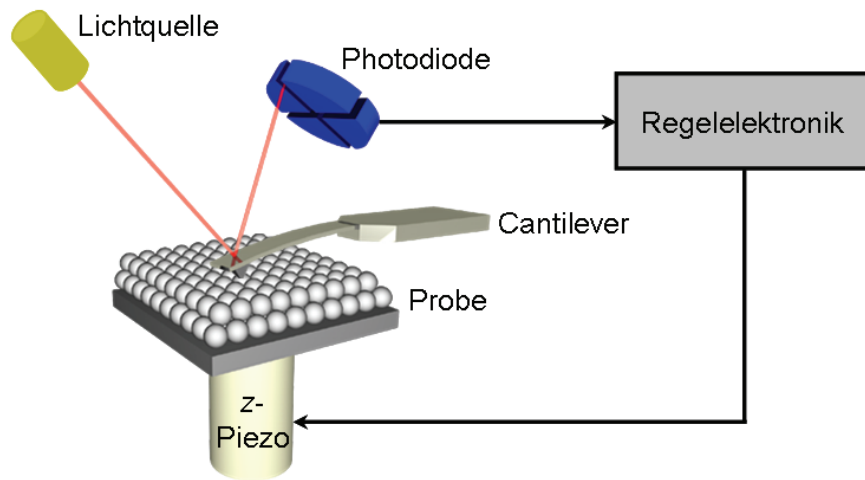


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines im Kontaktmodus betriebenen Rasterkraftmikroskops.

Vergleichssignal registriert, wird der Probe-Spitze-Abstand vom z -Piezo so nachgeregelt, dass die gewünschte Cantilververbiegung wieder erreicht wird. Bei ausreichend schneller Abstandsregelung wird eine Fläche konstanter Kraft abgerastert, die als Topographie der Probenoberfläche interpretiert werden kann (*constant force mode*). Bei ab- oder sehr langsam eingestellter Regelung (*constant height mode*) beinhaltet die Abweichung vom Sollwert der Normalkraft Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe.

Die Rasterkraftmikroskopie im Kontaktmodus ist dafür geeignet, sich in Kürze und ohne großen Messaufwand einen Eindruck vom interessierenden Untersuchungsobjekt zu verschaffen, da mit vergleichsweise hohen Rastergeschwindigkeiten gearbeitet werden kann und die Abstandsregelung recht unkompliziert ist. Der permanente Kontakt zwischen Spitze und Probe zieht oft aber auch Probleme nach sich, wie zum Beispiel eine Abnutzung der Spitze durch eine extrem harte Oberfläche. Andererseits kann auch die Probenoberfläche selbst während des Rasterns Schaden nehmen. Dies ist häufig bei biologischen Proben der Fall und ferner, wenn es sich um die Untersuchung weicher Materialien oder nur schwach gebundener Adsorbate handelt. Ein anschauliches Beispiel hierfür beinhaltet die Abbildung 2.3. In der linken Topographie sieht man das für eine Probenoberfläche typische Leopardmuster, welches sich in rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen zeigt, wenn man ein Muskovitsubstrat (Glimmer) mit einer an bestimmten Titankomplexen [23] angereicherten Dichlormethanolösung (CH_2Cl_2) betropft und die Flüssigkeit verdampfen lässt. Zwischen dieser Aufnahme und der nebenstehenden lagen sechs Messungen, in denen ausschließlich der mittlere $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ große Bereich der gewählten Stelle gerastert worden ist. Die Messungen erfolgten unter Ultrahochvakuumbedingungen mit dem UHV AFM/STM von OMICRON. Die Auflagekraft des Cantilevers auf die Probe betrug stets 0.2 nN , war also sehr gering gewählt worden. Trotzdem wurde die Probenoberfläche durch den Kontakt mit

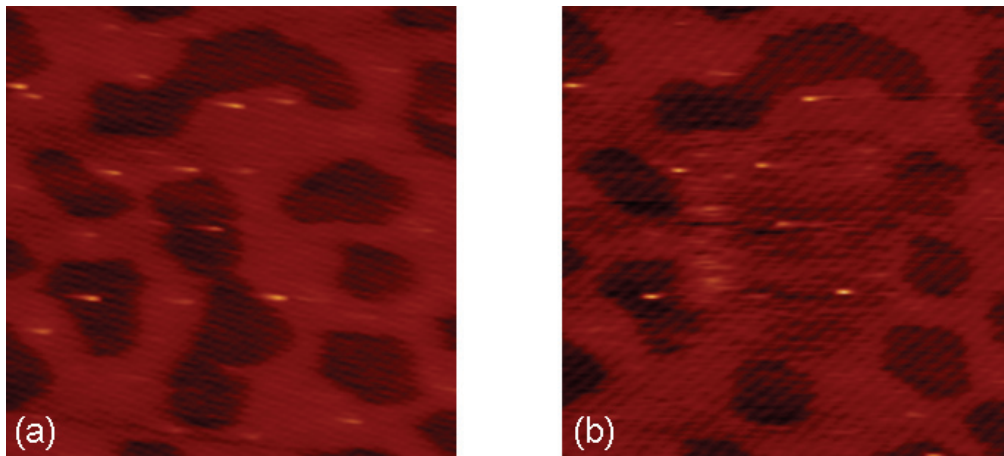


Abbildung 2.3: Veränderung einer Probenoberfläche durch den Gebrauch des Kontaktmodus. (a) Topographie vor, (b) Topographie nach dem sechsmaligen Rastern des mittleren Probenbereichs mit einer Auflagekraft von 0.2 nN, die auch zur Aufnahme der beiden Topographien verwendet worden ist. Bildgröße: $1715 \times 1715 \text{ nm}^2$.

der Spitze erheblich verändert, wie die Abbildung 2.3 eindrucksvoll belegt. Um derartige Einflüsse zu minimieren oder sogar ganz zu unterbinden, wurden verschiedene dynamische Betriebsmodi der Rasterkraftmikroskopie entwickelt.

2.2.2 Rasterkraftmikroskopie mit schwingendem Cantilever

Die Idee, Rasterkraftmikroskopie mit einem schwingenden Cantilever durchzuführen, wurde schon in der Originalveröffentlichung von G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber aus dem Jahr 1986, in der das erste AFM vorgestellt worden ist, vorgebracht [12]. Heutzutage unterscheidet man zwischen amplituden- und frequenzmodulierten Betriebsmodi [17, 24–28]. Zu ersteren zählt der TappingModeTM, wohingegen der *Self Exciting Oscillation Mode*, der *Constant Amplitude Mode* und der *Constant Excitation Mode* der Familie der frequenzmodulierten Betriebsarten angehören. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind ausschließlich die beiden erstgenannten Messmodi benutzt worden (s. Abbildungen 2.4 und 2.5). Wann immer vom Selbstanregungsmodus Gebrauch gemacht worden ist, ist in den Bildunterschriften und im Text vom FM-Modus die Rede, obwohl diese Bezeichnung nach dem oben Geschriebenen natürlich allumfassender ist. Mittels frequenzmodulierter Rasterkraftmikroskopie war es erstmals möglich, echte atomare Auflösung einer Probenoberfläche ohne Zuhilfenahme eines STMs zu erreichen. Dieser Durchbruch in der Geschichte der Rastersondenmikroskopie aus dem Jahr 2005 ist F. J. Giessibl und der berühmten Si(111)-(7×7)-Rekonstruktion zuzuschreiben [29]. Ein Jahr später berichteten Erlandsson *et al.* über den gleichen Messerfolg, den diese mittels amplitudenmodulierter Rasterkraftmikroskopie erzielen konnten [30]. Die erste AFM-Aufnahme einer Isolatoroberfläche einschließlich Punktdefekten wurde 1997 von Bammerlin *et al.* präsentiert. Hierbei handelte es sich um die NaCl(100)-Oberfläche eines im Ultrahochvakuum gespaltenen Natriumchloridkris-

talls, die mittels frequenzmodulierter Rasterkraftmikroskopie hochauflösend charakterisiert werden konnte [31]. Seit 2000 ist es mit speziellen Messtechniken sogar möglich, mit einem dynamischen Rasterkraftmikroskop subatomare Auflösung hinzubekommen [5]. Daher sind die Rastertunnel- und dynamische Rasterkraftmikroskopie die Methoden der Wahl, wenn es – wie in der vorliegenden Arbeit – darum geht, Untersuchungen zum Aufbringen molekularer Magnete auf Oberflächen anzustellen.

Das Messprinzip aller dynamischen Rasterkraftmikroskopiemodi beruht darauf, dass attraktive und repulsive Kräfte auf den oszillierenden Cantilever einwirken und ihn bezüglich seiner Resonanzfrequenz verstimmen. Generell richten sich die Art der Anregung und die Detektion der Schwingung nach der für den Cantilever charakteristischen Güte Q , welche stark vom umgebenden Medium (z. B. Vakuum, Luft oder Flüssigkeit) beeinträchtigt wird. Der Q -Faktor kann aus einer graphischen Auftragung der Schwingungsamplitude gegen die Frequenz (Resonanzkurve) bestimmt werden, indem man die Frequenz, für die die Kurve ihr Maximum A_{\max} erreicht, durch die Breite des Frequenzintervalls teilt, in dem die Amplitudenwerte größer als $A_{\max}/\sqrt{2}$ sind. Unter Umgebungsbedingungen nimmt die Güte in der Regel Werte unter 100 an, während im Ultrahochvakuum nicht selten Werte jenseits von 10000 erreicht werden. Die schwingende Bewegung des Cantilevers über der zu untersuchenden Probe verhindert, dass die Spitze infolge von attraktiven Kräften zur Oberfläche gezogen (*Jump to Contact*-Phänomen) und durch unbeabsichtigten Kontakt nachhaltig geschädigt wird. Daher sollte die Schwingungsamplitude A so gewählt werden, dass ihr Produkt mit der Federkonstanten, die Rückstellkraft kA , größer ist als die maximale Anziehungskraft in Richtung Probe [32]. Ein Cantilever, der von einer Kraft $F_{\text{exc}}(t)$ zu einer harmonischen Schwingung angeregt wird und sich während der Gesamtdauer des Oszillationszyklus außerhalb der Reichweite von Wechselwirkungskräften zwischen Probe und Spitze befindet, kann durch die Bewegungsdifferentialgleichung 2.2 beschrieben werden. Bei der Anwesenheit von Kräften zwischen Probe und Spitze kommt auf der rechten Seite ein weiterer Term hinzu, der die Gesamtheit aller beteiligten Wechselwirkungen berücksichtigt. Mit repulsiven, van der Waals- und elektrostatischen Kräften – sofern letztere nicht durch den Abgleich des Kontaktpotenzials kompensiert werden konnten – ist immer zu rechnen, gegebenenfalls auch noch mit weiteren (vgl. Tabelle 2.1).

$$m\ddot{z} + kz + \frac{m\omega_0}{Q}\dot{z} = F_{\text{exc}}(t) \quad . \quad (2.2)$$

Die effektive Masse m , die Güte Q und die Federkonstante k sind cantilevereigene Größen, ebenso die Kreisfrequenz $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ des ungedämpften harmonischen Oszillators. Die Variable z definiert die Position der Spitze in Richtung der Oberflächennormalen. Wie bereits erwähnt, verändern am Cantilever angreifende Kräfte die Resonanzfrequenz. Da die Schwingungsamplitude frequenzabhängig ist, was durch den lorentzförmigen Verlauf der Resonanzkurve beschrieben wird, sind sowohl die verschiedenen Betriebsarten der amplituden- als auch der frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopie gegeben. Im folgenden werden exemplarisch der TappingModeTM und der Selbstanregungsmodus erklärt.

TappingModeTM

Im TappingModeTM schwingt der Cantilever sinusförmig nahe oder in seiner charakteristischen Resonanzfrequenz, was mittels eines Funktionsgenerators und eines Schwingpiezos durch Anregung mit fester Amplitude und fester Frequenz bewerkstelligt werden kann (s. Abbildung 2.4). Die komplexe Regelelektronik sorgt ferner dafür, dass die Spitze jeweils im unteren Umkehrpunkt eines Oszillationszyklus die Oberfläche nur kurzzeitig berührt. Hierdurch werden Spitze und Probe vor Zerstörung bewahrt und der Einfluss lateraler Scherkräfte auf die Messung ausgeschlossen. Die Schwingungsamplitude liegt typischerweise zwischen 20 und 100 nm [26]. Diese wird von einem Amplitudenmesser aus dem Eingangssignal des Detektors (Photodiode) für eine zu Beginn der Messung festgesetzte Frequenz ermittelt und mit einem vorgegebenen Sollwert verglichen, welcher üblicherweise 80% der freien Amplitude beträgt, also der Amplitude, mit der der Cantilever schwingen kann, ohne mit der Oberfläche in Kontakt zu treten. Unebenheiten in der Probenoberfläche beeinflussen die Amplitude, so dass Erhebungen zu einer Stauchung führen und der Cantilever über Vertiefungen in der Probe gegebenenfalls mit der freien Amplitude schwingen kann. Der Abstandsregler, welcher von dem Amplitudenmesser mit einem Eingangssignal gespeist wird, generiert eine Spannung für den z -Piezo, wodurch die Probe in vertikaler Richtung wieder in eine Position gebracht wird, für die der Cantilever die vorgegebene Schwingungsamplitude einhalten kann. Diese Methode der dynamischen Rasterkraftmikroskopie basiert somit auf der Veränderung der Schwingungsamplitude durch den zwischenzeitlichen Kontakt der Spitze mit der Probenoberfläche und wird daher auch als amplitudenmoduliert bezeichnet.

Selbstanregungsmodus

Im Gegensatz zum TappingModeTM nutzen die für Messungen unter Ultrahochvakuumbedingungen zur Verfügung stehenden frequenzmodulierten Betriebsmodi eines Rasterkraftmikroskops die Verschiebung Δf der Resonanzfrequenz eines schwingenden Cantilevers als Regelgröße [24], welche sich ändert, wenn – vornehmlich konservative – Kräfte zwischen Sonde und Probenoberfläche wirken. In diesen Betriebsarten kommt es, außer wenn die Regelparameter ungünstig gewählt worden sind, zu keinem beabsichtigten Kontakt der Spitze mit dem Untersuchungsobjekt. Wenn die zweifache Ableitung des Spitze-Probe-Wechselwirkungspotenzials V_{SP} nach dem Ort z konstant ist beziehungsweise sich der Gradient der am Cantilever angreifenden Kräfte nicht ändert, was für hinreichend kleine Schwingungsamplituden der Fall ist, gilt für die Frequenzverschiebung in guter Näherung die folgende Beziehung [32, 33]:

$$\Delta f(z) = \frac{f_0}{2k} \frac{\partial^2 V_{SP}(z=d)}{\partial z^2} = \frac{f_0}{2k} k_{SP}(z) . \quad (2.3)$$

Die Summe aller Kräfte wirkt dann nämlich als zusätzliche „Feder“ mit der Federkonstanten k_{SP} , die dem negativen Kraftgradienten entspricht. Dass die Schwingungsamplitude A sehr

viel kleiner als der minimale Spitze-Probe Abstand d ist, ist aber normalerweise nicht der Fall. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzten Amplituden betrugen stets etwa 10 nm. Hierfür gilt die Gleichung 2.3 schon nicht mehr, so dass die Frequenzverschiebung Δf durch den Zusammenhang 2.4 beschrieben werden muss [33]. Der nun nicht mehr konstante negative Kraftgradient k_{SP} wird hierin durch eine gewichtete Mittelung ersetzt.

$$\Delta f(z) = \frac{f_0}{2k} \int_{-1}^1 k_{\text{SP}}(z - uA) \sqrt{1 - u^2} du . \quad (2.4)$$

Es ist somit generell möglich, Kräfte aus gemessenen Frequenzverschiebungen zu bestimmen. Für verschiedene Klassen konnten auch bereits analytische Ausdrücke gefunden werden [34]. Ferner können mit einem AFM, das im frequenzmodulierten Modus arbeitet, welcher die Selbstanregung durch den Cantilever ausnutzt (*Self Exciting Oscillation Mode*) Einflüsse konservativer Kraftwechselwirkungen von solchen dissipativer separiert werden [35]. Dieser Vorteil ist beim TappingModeTM und anderen dynamischen Betriebsarten nicht gegeben. Dazu wird die Resonanzfrequenz des Cantilevers detektiert und als neue Anregungsfrequenz gewählt (positive Rückkopplung). In einem typischen Messaufbau wird dies durch eine Phasenverschiebung um betragsmäßig 90° und die Rückführung des Detektorsignals zum Schwingpiezo realisiert (s. Abbildung 2.5). Dementsprechend wird der Cantilever immer in seiner augenblicklichen Resonanzfrequenz getrieben. Einflüsse der Spitze-Probe-Wechselwirkungen verändern die beiden anderen Parameter der Schwingung, die Amplitude und die Phase, nicht. Es kommt lediglich zu einer Frequenzverschiebung gemäß der Gleichung 2.3 oder 2.4 zwischen der Frequenz der freien Schwingung und der in Anwesenheit von Kräften, welche gemessen werden kann. Weil die Phase auf einem festen Wert bleibt, ist das schwingende System viel besser definiert als beispielsweise im TappingModeTM. Um auch noch den letzten Freiheitsgrad der Schwingung, ihre Amplitude, zu reduzieren und während einer Messung auf alle Parameter (z. B. Topographie, Frequenzverschiebung, Amplitude, Dissipation) Zugriff zu haben, wird diese zusätzlich konstant gehalten. Dies erfolgt durch Variation der Anregungsamplitude, indem die detektierte Schwingungsamplitude geeignet verstärkt wird (Mit- oder Gegenkopplung). Der Abstandsregler reagiert auf Abweichungen der gemessenen Frequenzverschiebung von einem zu Messbeginn festgelegten Sollwert, weswegen so arbeitende Modi der dynamischen Rasterkraftmikroskopie frequenzmoduliert genannt werden.

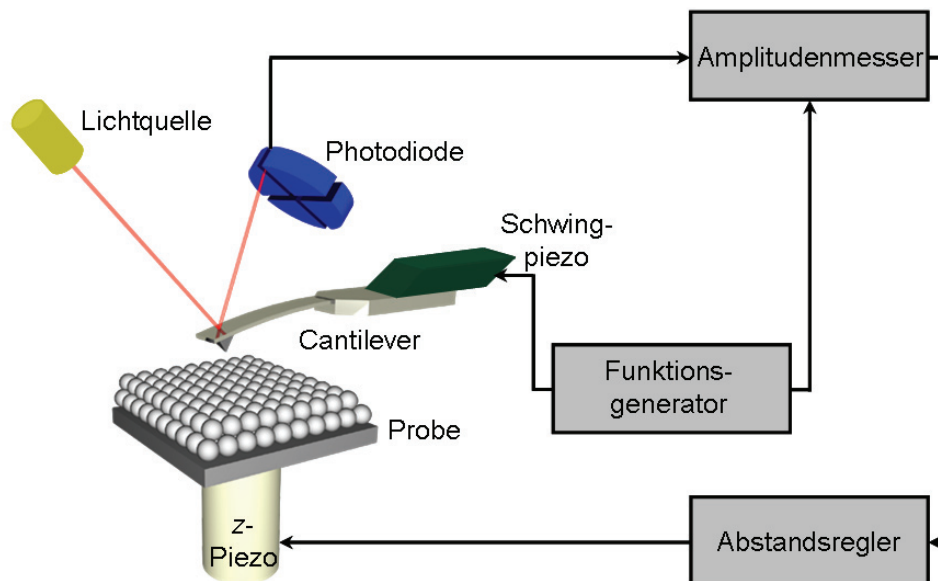


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines im TappingMode™ betriebenen Rasterkraftmikroskops.

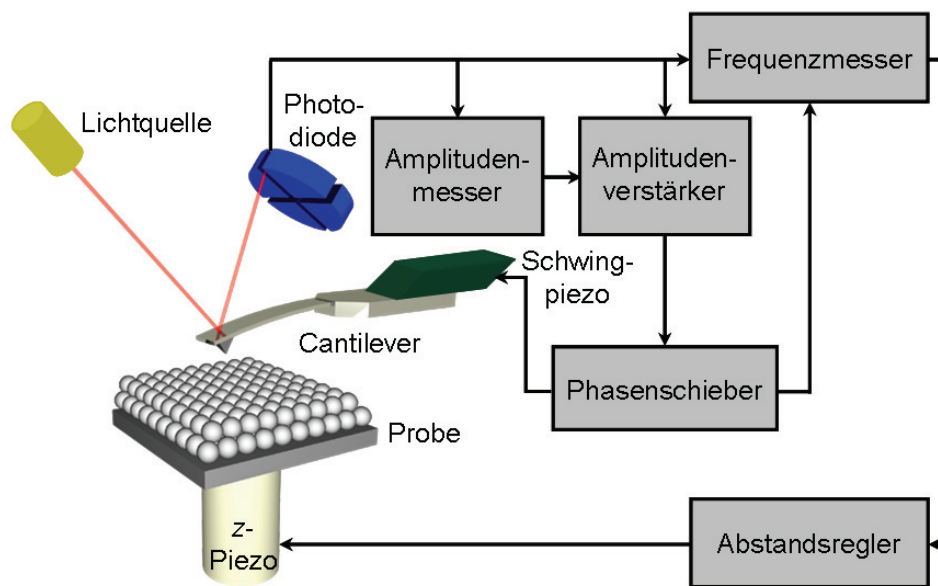


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines im Selbstanregungsmodus betriebenen Rasterkraftmikroskops.

Kapitel 3

Molekulare Magnete und ihr Anwendungspotenzial

Magnete sind heutzutage aus dem menschlichen Alltag nicht mehr wegzudenken. Man findet sie in magnetomechanischen Maschinen (reibungsfreie Lager, magnetische Separatoren), akustischen Bauteilen (Lautsprecher, Mikrophone), der Datenverarbeitungs- und Telekommunikationstechnik (Speicher, Schalter, Sensoren), der medizinischen Diagnostik (Kernspintomographie) oder in Elektromotoren und Generatoren [36]. Ferner sind sie für moderne naturwissenschaftliche Analysetechniken (Kernspinresonanz, elektronenparamagnetische Resonanz, Massenspektroskopie, Rastersondenmikroskopie) von entscheidender Bedeutung. Allen genannten Anwendungen ist gemein, dass hier traditionelle magnetische Materialien zum Einsatz kommen. Darunter versteht man zwei- oder dreidimensionale Anordnungen anorganischer Atome, deren spintragende und für die magnetischen Eigenschaften maßgeblichen Untereinheiten auf Übergangsmetallen oder Lanthanoiden basieren [36]. Diese konventionellen Magnete werden üblicherweise bei hohen Temperaturen unter Verwendung metallurgischer Verfahren gewonnen, weswegen man in diesem Zusammenhang auch vom „physical engineering“ spricht. Hiervon zu unterscheiden sind die Forschungsobjekte der vorliegenden Arbeit, magnetische Materialien auf Molekülbasis oder kurz gesagt molekulare Magnete.

Zu diesen nicht durch Metall-, sondern durch Kunststoffeigenschaften geprägten, neuartigen Werkstoffen aus dem Grenzbereich von Festkörperphysik und supramolekularer Chemie [37] zählen nach Definition von J. S. Miller und A. J. Epstein alle magnetischen Materialien, die über etablierte Niedertemperaturverfahren der präparativen organischen, metallorganischen und Komplexchemie hergestellt werden können [38]. In diesem Sinne sind molekulare Magnete als maßgeschneiderte Erzeugnisse des so genannten „chemical engineering“ zu verstehen, die neben ihren magnetischen Eigenschaften weitere physikalische Charakteristika optischer, elektrischer, mechanischer, photophysikalischer und photochemischer Natur sowie Bioverträglichkeit und Kunststoffartigkeit aufweisen können [37]. Für das Design eines magnetischen Materials auf der Basis molekularer Bausteine müssen im Wesentlichen die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Spinmomenten berücksichtigt werden, da in diesen Systemen in der Regel keine langreichweitigen Wechselwirkungen auftreten [36]. Zur Beschreibung der paarweisen Interaktion von Nachbarspinmomenten wird häufig der Heisenberg-(Dirac-van-Vleck-)Hamiltonoperator $\hat{\mathbf{H}} = -2J \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \hat{\mathbf{S}}_B$ benutzt, wobei die Stärke der Kopplung durch den Betrag von J und die Art der Wechselwirkung durch das Vorzeichen festgelegt werden. Richten sich die beiden Spinmomente parallel aus,

bezeichnet man die Kopplung als ferromagnetisch ($J > 0$), während man sie antiferromagnetisch ($J < 0$) nennt, wenn die Ausrichtung antiparallel erfolgt. Eine erste Klassifizierung molekularer Magnete kann aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Moleküle vorgenommen werden.

3.1 Rein organische magnetische Materialien

Da rein organische magnetische Materialien *per definitionem* ausschließlich aus den Elementen Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) bestehen, ist das im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchte stabile freie Radikal Galvinoxyl ($\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{O}_2$, s. Unterabschnitt 5.1.1) dieser Klasse molekularer Magnete zuzuordnen. Organische Radikale tragen üblicherweise den Spin $S = 1/2$, und Abweichungen des Landé-Faktors g vom Wert für freie Elektronen ($g = 2.002322$) sind außerordentlich klein [39]. Ihre magnetische Suszeptibilität χ_m wird für hohe Temperaturen gut durch das Curie-Weiss-Gesetz $\chi_m = C/(T - \theta)$ mit den beiden Konstanten C und θ beschrieben. Damit sich dieses paramagnetische Verhalten einer rein organischen Substanz unterhalb ihrer kritischen Temperatur T_c in Ferromagnetismus umwandelt, ist es notwendig, dass die einzelnen Moleküle, von denen ein jedes einen winzigen Elementarmagneten darstellt, mittels isotroper Heisenberg-Austauschwechselwirkung ferromagnetisch miteinander koppeln. Aber diese Bedingung allein reicht nicht aus, um einen rein organischen Ferromagneten hervorzubringen, denn hierfür bedarf es ferner der passenden dreidimensionalen Anordnung der Elementarmagnete [37]. Packungseffekte spielen also eine entscheidende Rolle für die möglichen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen organischen Verbindungen und der damit verbundenen Ausbildung einer magnetischen Ordnung im Molekulkristall, weswegen beispielsweise auch nur die so genannte β -Phase des ersten organischen Ferromagneten, *p*-Nitrophenyl-nitronyl-nitroxid-Radikal, über den erst im Jahr 1991 berichtet werden konnte, ein kooperatives ferromagnetisches Verhalten mit einer kritischen Temperatur von $T_c = 0.6$ K zeigt [36]. Da auch in der Folgezeit synthetisierte organische Ferromagnete kritische Temperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur aufwiesen und T_c für die technische Nutzung weit oberhalb von 300 K liegen sollte, bieten rein organische magnetische Materialien im Gegensatz zu metallorganischen magnetischen Materialien derzeit noch kein wirkliches Anwendungspotenzial.

3.2 Metallorganische magnetische Materialien

Metallorganische magnetische Materialien enthalten ihrer Bezeichnung gemäß neben den für rein organische magnetische Materialien zulässigen chemischen Elementen auch Metallionen. Dieser Klasse molekularer Magnete gehören die ersten Raumtemperatur-Magnete auf molekularer Basis an, das ferrimagnetische $\text{V}[\text{TCNE}]_x$ und das ebenfalls ferrimagnetische Preussisch-Blau-Derivat $\text{V}_{0.42}^{\text{II}}\text{V}_{0.58}^{\text{III}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2.8 \text{ H}_2\text{O}$ [40]. Die erstgenannte Substanz hat mit $T_c > 350$ K zwar eine hohe kritische Temperatur, leider aber auch andere meist unerwünschte Eigenschaften. Sie ist instabil, brüchig und extrem luftempfindlich und konnte auch keinen Beitrag zur Entwicklung allgemeiner Synthesestrategien für molekulare Magnete liefern, wohingegen Metallcyanide wie das obige Preussisch-Blau-

Derivat, dessen kritische Temperatur 315 K beträgt, das theoretische Verständnis von den Bedingungen, unter denen eine ferromagnetische Ordnung in diesen metallorganischen Substanzen auftritt, verbessern konnten [37]. Zu den komplexeren metallorganischen Verbindungen mit besonderen magnetischen Eigenschaften zählen die wohl am intensivsten untersuchten Einzelmolekülmagnete $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (häufig abgekürzt als Mn12ac) und $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_8$ ($\text{tacn} = 1,4,7\text{-Triazacyclononan}$, kurz Fe8) sowie verschiedene Derivate des erstgenannten Mehrkernkomplexes [41] und auch das im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf HOPG(0001)-Oberflächen aufgebrachte Polyoxometallat $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ (s. Abbildung 3.1 und Unterabschnitt 5.1.2). Bei derartigen magnetischen Materialien handelt es sich um austauschgekoppelte Cluster, bei denen organische Liganden effektive Austauschpfade für die Wechselwirkungen von an (Übergangs)metallionen lokalisierten Spinnmomenten bereitstellen. Es sei an dieser Stelle daraufhingewiesen, dass die Bezeichnung „Cluster“ im Rahmen der vorliegenden Arbeit daher sowohl für diese speziellen Molekülverbindungen als auch – wie in der Physik üblich – zur Beschreibung einer als einheitliches Ganzes zu betrachtenden Menge von zusammenhängenden Teilchen verwendet wird. Da aus dem jeweiligen Kontext ersichtlich wird, was gemeint ist, wurde nicht versucht, durchgängig für eine der beiden Bedeutungen ein Synonym zu gebrauchen. Der oben

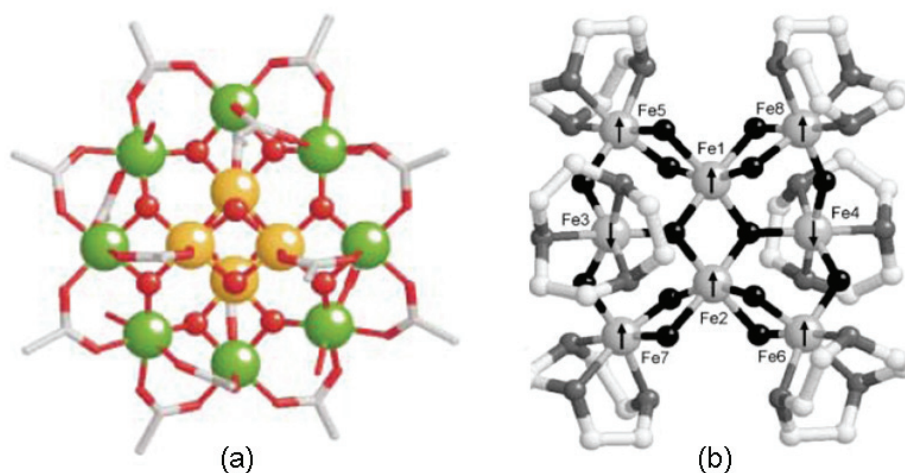


Abbildung 3.1: Strukturdarstellungen der Einzelmolekülmagnete Mn12ac (a) und Fe8 (b), entnommen aus [41].

erwähnte so genannte „Superaustausch“-Mechanismus ist über relativ weite Entfernungen – bis zu einem Nanometer – wirksam [37]. Je nach Art und Stärke der magnetischen Wechselwirkungen können sich Ferri- oder Ferromagnete ausbilden, meistens ist die Kopplung von Spinnmomenten antiferromagnetisch. Da es in den metallorganischen magnetischen Substanzen – wie eingangs bereits erwähnt – kaum Wechselwirkungen zwischen benachbarten Molekülen gibt, stellt jedes einzelne eine eigene magnetische Domäne dar. Magnetismus ist hier also kein langreichweitiges kollektives Phänomen, wie man es in herkömmlichen magnetischen Materialien wie Eisen, Nickel und Kobalt vorfindet, wo die Spins quasifreier 3d-Elektronen für den Ferromagnetismus der Substanzen verantwortlich sind.

Eine Sonderstellung unter den austauschgekoppelten metallorganischen Clustern nehmen die Einzelmolekülmagnete (*single molecule magnets*, SMM) ein, allen voran Mn12ac, der Prototyp dieser seit 1993 umfassend erforschten speziellen Stoffklasse [40]. Hierunter versteht man Verbindungen, die (bei tiefen Temperaturen) eine langsame Relaxation der Magnetisierung rein molekularen Ursprungs zeigen und unter gegebenen Umständen, wie zum Beispiel transversaler Anisotropie, Größenquantisierungseffekte wie das Quantentunneln und die Quantenkohärenz aufweisen [41–46]. Wenn ein solches Molekül, welches durch das in der Abbildung 3.2 (a) gezeigte Energieniveaudiagramm beschrieben werden kann, in ein äußeres Magnetfeld eingebracht wird, wird es magnetisiert (s. Abbildung 3.2 (b)) und behält seine Magnetisierung auch nach dem Entfernen des äußeren Magnetfeldes noch bei. Damit die stufenweise Rückkehr in den Gleichgewichtszustand (s. Abbildung 3.2 (c)) erst

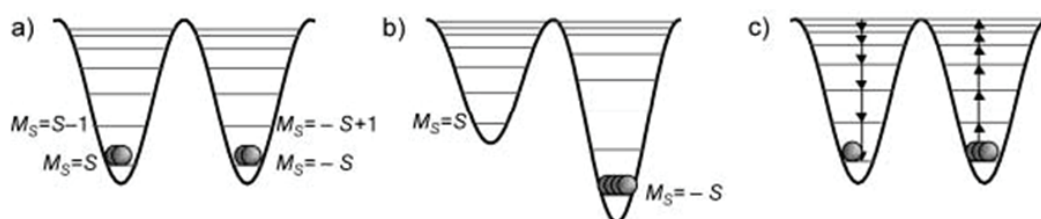


Abbildung 3.2: Energieniveaudiagramme für einen Einzelmolekülmagneten mit Spin S im Nullfeld (a), bei Anlegen (b) und nach Abschalten (c) eines externen Magnetfeldes, entnommen aus [41].

möglichst lange nach dem Erreichen der Sättigungsmagnetisierung erfolgt, sollte die beim Relaxationsprozess zu überwindende Energiebarriere möglichst hoch sein. Sie ist umso größer, je höher der Grundzustandsgesamtspin eines einzelnen Moleküls und je effektiver die axiale Nullfeldaufspaltung ist. Für letztere ist eine magnetische Anisotropie vom Ising-Typ (magnetische Anisotropie entlang einer ausgezeichneten Achse des Clusters) von Bedeutung, die nach R. Sessoli und D. Gatteschi [41] zweierlei Ursprung hat und entweder mit den einzelnen „Bausteinen“ zusammenhängt (Einzelionenanisotropie) oder mit dem „Mörtel“ dazwischen (Spin-Spin-Anisotropie). Die Nullfeldaufspaltung eines magnetischen Systems – im Englischen als *zero field splitting* bezeichnet und entsprechend durch das Akronym ZFS abgekürzt – hebt die Entartung des S -Multipletts auf und wird durch die negative Konstante D beschrieben. Mit einem größeren Betrag für D geht eine längere Relaxationszeit einher, weswegen Synthesechemiker gezielt magnetisch anisotrope High-Spin-Moleküle herzustellen versuchen, um Einzelmolekülmagnete zu erhalten. Dieses Vorgehen stellt für Madhu *et al.* allenfalls eine notwendige, noch lange aber keine hinreichende Bedingung für die Realisierung eines SMM mit beobachtbarer magnetischer Hysterese dar, weswegen die Autoren für den Titel ihrer Veröffentlichung die bislang unbeantwortete Frage „What makes a single molecule magnet?“ gewählt haben [43]. Da beim zusätzlichen Vorliegen von transversaler Anisotropie im Molekül insbesondere das Quantentunneln der Magnetisierung auftreten kann [41], was als Konkurrenzprozess zur langsamen Relaxation in den Gleichgewichtszustand des Systems anzusehen ist, muss man sich beim Design eines potenziellen Einzelmolekülmagneten – sofern dies überhaupt möglich ist – dafür entscheiden, ob das ge-

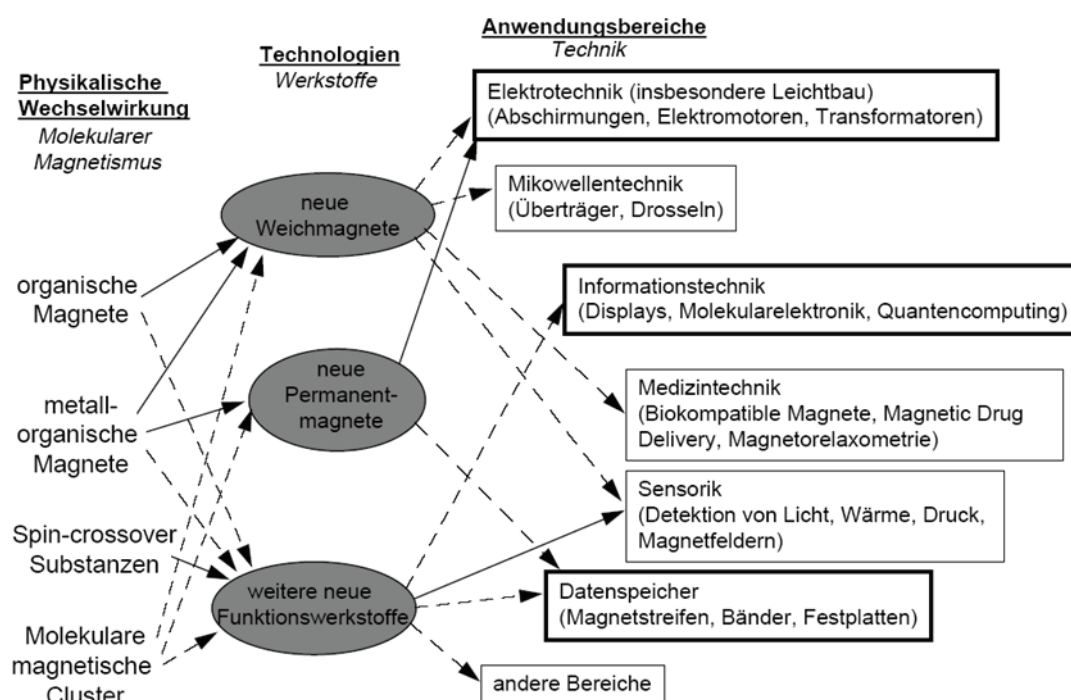
wünschte Produkt eine magnetische Substanz werden soll, deren Magnetisierung möglichst lange konserviert werden kann, oder ob man ein Molekül herstellen möchte, für welches Größenquantisierungseffekte experimentell beobachtbar sind.

Eine weitere besondere Gruppe innerhalb der metallorganischen magnetischen Materialien bilden die so genannten Spin-Crossover-Substanzen. In diesen Verbindungen spielt der makroskopische Magnetismus gar keine Rolle. Vielmehr geht es dort um die Steuerung physikalischer Eigenschaften mittels des mikroskopischen Magnetismus [37]. Verschiedene Anordnungen von Spinnmomenten gehen beispielsweise mit einer Farbveränderung des magnetischen Materials einher. Dabei kann der Übergang von einem diamagnetischen Low-Spin- in einen paramagnetischen High-Spin-Zustand entweder thermisch, optisch oder durch eine Druckänderung ausgelöst werden. Obschon erstmals in den 30er Jahren untersucht, wurden Spin-Crossover-Substanzen erst seit der Entdeckung des in ihnen auftretenden LIESST-(Light-Induced Excited Spin State Trapping)-Effekts im Jahr 1989 technische Relevanz zugesprochen.

3.3 Anwendungsmöglichkeiten für molekulare Magnete

Wenn es darum geht, ein großes magnetisches Moment pro Volumen zu erzielen, werden sich molekulare Magnete wohl noch lange Zeit hinter atomaren Magneten einreihen müssen, da sich strukturbedingt große Abstände zwischen den molekularen Elementarmagneten einstellen. Wo aber eine hohe Magnetisierungsdichte nicht relevant ist oder die Tatsache zum Tragen kommt, dass molekulare Magnete zusätzlich besondere Eigenschaften haben, können in der Zukunft technische Anwendungen entstehen. In der im vorliegenden Kapitel schon mehrfach zitierten Technologieanalyse des VDI-Technologiezentrums zum Thema „Molekulare Magnete“ aus dem Jahr 1999 werden diverse Technologieoptionen für magnetische Materialien auf Molekülbasis vorgestellt [37]. Demnach können sich Anwendungen in der Elektrotechnik, Mikrowellentechnik, Informationstechnik, Medizintechnik, Sensorik, Datenspeicherung und anderen Bereichen ergeben. Eine gute Zusammenfassung enthält die Abbildung 3.3.

Rein organische molekulare Magnete können wegen ihrer geringen Koerzitivfeldstärke, die oftmals unterhalb der Nachweisgrenze (< 10 Oe) liegt [38], nur als neue Weichmagnete beispielsweise in der Abschirmung magnetischer Felder Anwendung finden. Kann man in molekularen Weichmagneten hohe Permeabilität bei geringer Masse erreichen, sind elektrotechnische Leichtbaukomponenten (Transformatoren, Elektromotoren, Generatoren) möglich, die in tragbaren Geräten zum Einsatz kommen können. Da Mikrowellenbauelemente wie Frequenz-, Signal- und Leistungsüberträger sowie Drosseln in der Nachrichtentechnik (z. B. ISDN) ebenfalls Weichmagnete brauchen, können sich auch hier Verwendungsmöglichkeiten für organische magnetische Materialien auf tun. Die Zusammensetzung molekularer Magnete aus hauptsächlich Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen macht sie für die Medizintechnik besonders interessant, so dass sie wegen ihrer Biokompatibilität als Kontrastmittel für NMR-Untersuchungen, in der Krebstherapie (Magnetfeld-Hyperthermie) und für weitere magnetische Diagnosemethoden (Magnetorelaxometrie) ge-



© VDI-Technologiezentrum

Abbildung 3.3: Technische Anwendungsfelder für molekulare Magnete, entnommen aus [37].

nutzt werden können. Wo auch immer für die Funktionalität eines Systems Bistabilität erforderlich ist (Sensorik, Schalterelektronik, Datenspeicherung), gibt es im Bereich des molekularen Magnetismus zwei vielversprechende Stoffklassen, die Einzelmolekülmagnete und die Spin-Crossover-Substanzen [47]. Erstgenannte werden, weil sie Größenquantisierungseffekte aufweisen können und enorme Speicherdichten in Aussicht stellen, von Wissenschaftlern schon als Qubits für Quantencomputer gesehen [48,49], während der Einsatz von Spin-Crossover-Materialien in Displays laut Referenz [47] bereits erfolgreich getestet werden konnte.

Wie man schon an obiger, keineswegs auf Vollständigkeit ausgerichteter Aufzählung erkennen kann, steckt in molekularen Magneten großes Anwendungspotenzial für unterschiedlichste technische Bereiche, so dass es sich – wie im Rahmen der für das Verfassen der vorliegenden Dissertation durchgeführten Forschungsaktivitäten geschehen – durchaus lohnt, dem zwischen Physik und Chemie angesiedelten, interdisziplinären Feld des molekularen Magnetismus weitere naturwissenschaftliche Aufmerksamkeit zu schenken.

Kapitel 4

Techniken zur Präparation molekularer Magnete auf Oberflächen

Für die Präparation molekularer Magnete auf Oberflächen sind verschiedene Methoden in Erwägung gezogen, ausprobiert und zum Teil schließlich erfolgreich verwendet worden. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden diese Techniken jeweils kurz vorgestellt. Ferner werden Anwendungsbeispiele gegeben und sich bei der Präparation auftuende Grenzen aufgezeigt. Diese Schwierigkeiten werden im Hinblick auf das Aufbringen molekularer Magnete auf Oberflächen betrachtet und diskutiert. Schließlich wird deutlich werden, warum im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Pulsventiltechnik gewählt wurde. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens bildet den zweiten Teil des aktuellen Kapitels.

4.1 Überblick über verschiedene Verfahren zur Moleküldeposition

Das Aufbringen molekularer Magnete auf Oberflächen stellt besondere Anforderungen an die Methode, mit der die Deposition erfolgt. Schließlich sollen die magnetischen Eigenschaften, die die Moleküle im Festkörperverband aufweisen, auch dann noch vorhanden sein, wenn sich die Träger des molekularen Magnetismus auf einer Substratoberfläche befinden [50]. Diesem Umstand trägt nicht jede Präparationstechnik Rechnung, weswegen eine gezielte Auswahl vorzunehmen ist.

4.1.1 Molekularstrahldeposition (MBD)

Das Grundprinzip der Molekularstrahldeposition (*molecular beam deposition*, MBD) besteht darin, dass die aufzubringenden Moleküle aus einer Quelle, der Knudsenzelle, thermisch verdampft und auf einem Substrat mit niedrigerer Temperatur abgeschieden werden. Dieses Verfahren ist an Hochvakuum-, besser noch Ultrahochvakuumbedingungen geknüpft, da sich ein Molekularstrahl nur dann ausbilden kann, wenn Stöße mit Molekülen des Restgases ausbleiben, das heißt, wenn die mittlere freie Weglänge größer ist als die Abmessungen der Vakuumanlage. Für das Aufbringen auf Oberflächen mittels dieser Technik eignen sich eine Vielzahl organischer Moleküle, weswegen man in diesem Fall auch das von der englischen Bezeichnung *organic molecular beam deposition* abgeleitete Akronym OMBD verwendet. Lagern sich die auf der Oberfläche abgeschiedenen dünnen Filme oder Kristalle mit kristallographischer Orientierung zum Substrat ab, spricht man von organischer Molekularstrahlepitaxie (OMBE). Ein Musterbeispiel für erfolgreiche OMBE ist das

kristalline Wachstum des organischen Halbleiters und zugleich roten Farbstoffs 3,4,9,10-Perylen-tetracarbonsäure-dianhydrid (PTCDA) auf einkristallinen Edelmetall- sowie frisch gespaltenen Kaliumbromid(100)-Oberflächen [51–55]. Weniger verbreitet als das Aufbringen von Molekülen mit Perylenkern durch Molekularstrahldeposition ist das Abscheiden von Phthalocyaninen (Pc) auf Oberflächen mittels MBD [56]. Beispielsysteme hierfür sind CuPc auf Cu(111) [52] und SubPc auf KBr(100) [57]. Weitere bekannte Kandidaten für das Molekularstrahlverfahren sind Oligoazene, allen voran Pentazen [58], das Buckminsterfulleren C_{60} [59–61] sowie Coronen [62–64] in Kombination mit allen möglichen Substraten, seien es Halbleiter- oder Metalloberflächen, Lagenmaterialien wie Graphit (in Form von HOPG) und Molybdänsulfid (MoS_2) oder Spaltflächen von Alkalihalogeniden [56]. Zotti *et al.* sowie Wende *et al.* benutzten die thermische Sublimation zum Aufbringen von Eisenporphyrinmolekülen auf einkristallinen Silberoberflächen beziehungsweise auf dünnen ferromagnetischen Nickel- und Kobaltfilmen auf Kupfer(100)-Oberflächen [65, 66]. Das Studium letzterer Systeme ist wichtig für die Entwicklung molekularelektronischer Bauelemente und somit eng mit dem molekularen Magnetismus verknüpft.

Von Vorteil ist es sicherlich, dass bei der Molekularstrahltechnik im Gegensatz zu anderen Dünnschichtverfahren, wie zum Beispiel der Rotationsbeschichtung (s. Abschnitt 6.2), mit hoher Reinheit gearbeitet werden kann. Allerdings verlangt dieser Vorzug gerade, wenn man eine epitaktische Ordnung erreichen möchte, oftmals eine sorgfältige und mitunter auch mit großem Aufwand verbundene, vorbereitende Reinigung der zu verdampfenden Substanz. Ein weiterer, viel schwerwiegenderer Nachteil besteht aber darin, dass sich die MBD nicht zum Aufbringen jedes beliebigen Moleküls auf eine gewählte Oberfläche eignet. Dies liegt jedoch nicht etwa an einer unglückigen Kombination von zu verdampfender Substanz und gewählttem Substrat begründet, sondern vielmehr daran, dass die für die thermische Verdampfung aus der Knudsenzelle nötige, ins Molekül eingebrachte Wärmeenergie die Größenordnung intramolekularer Bindungsenergien erreichen kann [67]. Vor allem große Moleküle, zu welchen insbesondere viele molekulare Magnete zählen, dissoziieren dann eher, als dass sie verdampfen, und an Stelle intakter Moleküle werden dann nur Fragmente derselben auf dem Substrat abgeschieden. Aufgrund dieser Tatsache wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit von der Präparation mittels Molekularstrahldeposition abgesehen und Ausschau nach anderen Techniken zum Aufbringen molekularer Magnete auf Oberflächen gehalten.

4.1.2 Filamentmethode nach Zambelli *et al.*

Mit dem Problem der vor der Sublimation stattfindenden Fragmentation von Molekülen sahen sich auch Zambelli *et al.* beim Aufbringen von *D*-Lander-Molekülen auf Kupferoberflächen konfrontiert, so dass diese ein neues Verdampfungsverfahren entwickelten, welches das Aufbrechen intramolekularer Bindungen verhindern sollte, die Filamentmethode [68]. Die Grundlage hierfür bildet die Beobachtung, dass schnelles Heizen auf hohe Temperaturen das Verdampfen gegenüber der molekularen Zersetzung begünstigt [69]. Im Zuge des vorgeschlagenen Präparationsgangs werden die zu deponierenden Moleküle als Pulver auf ein 0.25 mm dickes Wolframfilament aufgebracht, welches anschließend nahe an die zu be-

dampfende Oberfläche herangeführt wird. Zuletzt wird an das Filament eine Sekunde lang ein Strompuls mit einer Stärke von etwa 5 A angelegt. Im Gegensatz zum konventionellen Aufbringen der *D*-Lander-Moleküle durch das Verdampfen aus einer Knudsenzelle, bei dem die Mehrzahl der Moleküle während des Sublimationsprozesses zerstört wurde, soll die Filamentmethode dazu führen, dass ein größerer Anteil der Moleküle intakt auf der Oberfläche landet [68].

Aber auch die Filamentmethode hat ihre Grenzen und stellt somit kein Patentrezept für das Aufbringen molekularer Magnete auf Oberflächen dar. Sie versagt beispielsweise bei der Deposition von Bis-Porphyrinen auf Cu(111) [70]. Offensichtlich ist in diesem Fall die thermische Aktivierungsenergie für die Zersetzung der Porphyrinmoleküle geringer als die für den Übergang von der festen in die gasförmige Phase, weswegen fast ausschließlich Molekülfragmente auf der Oberfläche mittels Rastertunnelmikroskopie nachgewiesen werden konnten. Diese Erfahrung von Zambelli *et al.* hat dazu geführt, im Rahmen dieser Arbeit generell von Techniken, die auf dem Verdampfen von Molekülen beruhen, Abstand zu nehmen.

4.1.3 Technik des trockenen Kontakttransfers (DCT) nach Albrecht und Lyding

Ein weiteres Verfahren, um Moleküle *in situ* auf eine Oberfläche aufzubringen, ist von Albrecht und Lyding zum Abscheiden von Kohlenstoffnanoröhren auf ein mit Wasserstoff passiviertes Si(100)-2×1-Substrat erdacht worden [71, 72]. Hierbei wird ein Fiberglasüberzug mit Nanoröhrenpulver versetzt, im Ultrahochvakuum ausgegast und anschließend manuell an die zu präparierende Siliziumoberfläche herangebracht. Durch den direkten Kontakt werden Kohlenstoffnanoröhren auf das Substrat übertragen, wo sie im Gegensatz zur Deposition aus Lösung nicht als Bündel, sondern vorwiegend isoliert vorliegen [71]. Die Abkürzung DCT für das beschriebene Aufbringen der Moleküle leitet sich aus dem Englischen von *dry contact transfer* ab. Derselben Methode haben sich auch Clair *et al.* bedient, um Kohlenstoffnanoröhren auf einkristallinen Metalloberflächen zu adsorbieren [72]. Sie ersetzten allerdings den Fiberglasüberzug durch eine Kupferlitze, mittels derer das Nanoröhrenpulver im Ultrahochvakuum auf das gewählte Substrat transferiert wurde.

Auch wenn die DCT-Technik noch so geeignet ist, um einzelne, voneinander separierte Kohlenstoffnanoröhren auf einer Oberfläche anzuordnen, stellt sie keine wirkliche Alternative für das Aufbringen anderer Moleküle, wie zum Beispiel molekularer Magnete, dar. Es ist kaum vorstellbar, dass der direkte Kontakt des Transferwerkzeugs mit dem Substrat der Oberfläche nichts anhaben kann. Bei Benutzung des Fiberglasüberzugs könnten sich feine Glasfasern auf dem Substrat niederschlagen, und bei Verwendung der Kupferlitze könnten kleine Kratzer in der Oberfläche entstehen. Beides sind unerwünschte Nebeneffekte, die durch die Wahl eines besseren Präparationsverfahrens verringert, wenn nicht sogar vollständig ausgeschlossen werden können.

4.1.4 Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik)

Die Langmuir-Blodgett-Technik zum Abscheiden dünner Filme auf Oberflächen geht auf Experimente ihrer beiden Namensgeber zurück, die diese im ersten Drittel der 20. Jahrhunderts durchgeführt haben. Irving Langmuir gelang es als Erstem, einen monomolekularen Ölfilm auf eine Festkörperoberfläche aufzubringen, indem der Feststoff unter eine Wasseroberfläche, auf welcher der monomolekulare Film schwamm, gebracht und langsam wieder herausgezogen wurde [73]. Als Resultat blieb nach dem Abperlen beziehungsweise Verdunsten des Wassers auf der Festkörperoberfläche ein Ölfilm zurück, in welchem die Moleküle dieselbe Orientierung aufwiesen wie auf dem Wasser. Katharine B. Blodgett verfeinerte diese Methode zu einem eleganten Ansatz, um durch sukzessive Deposition von Calcium- und Bariumstearatfilmen Mehrschichtsysteme auf Glas und verschiedenen Metallen zu erzeugen [74, 75]. Im Zusammenhang mit dem molekularen Magnetismus bedienten sich erstmalig Clemente-León *et al.* der LB-Technik mit dem Ziel, die beiden Mangancluster $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}]$ und $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_{16}]$, also das Acetat- und das Benzoat-Derivat des bekannten Einzelmolekül-Magneten Mn_{12} , als dünnen Film auf einer Oberfläche abzuscheiden [76]. Da die beiden eingesetzten Manganverbindungen beim Spreiten auf der Gas-Wasser-Grenzfläche keinen stabilen Langmuir-Film bilden, ist eine Mischung aus den beiden Komplexen und einem Lipid notwendig, um eine Monoschicht zu erhalten. Nach Zugabe von Behensäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$) oder Behenalkohol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_2\text{OH}$) als Matrix bilden die Mangancluster im zweiten Fall Kristallite auf der organischen Schicht, während es unter Verwendung der Carbonsäure zur Ausbildung einer homogenen Monoschicht kommt. Für ein Lipid : Cluster-Verhältnis, welches mindestens 5 : 1 entsprechen muss, ist der entstandene Langmuir-Film für längere Zeit stabil und kann bei einem Oberflächendruck von 30 mN m^{-1} auf ein festes hydrophobes Substrat übertragen werden, so dass man einen Y-artigen Langmuir-Blodgett-Film erhält [76]. Das Aussehen einer solchen Schicht mit lamellarer Struktur ist schematisch im rechten Teil der Abbildung 4.1 dargestellt. Zwecks Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der aus Manganclustern

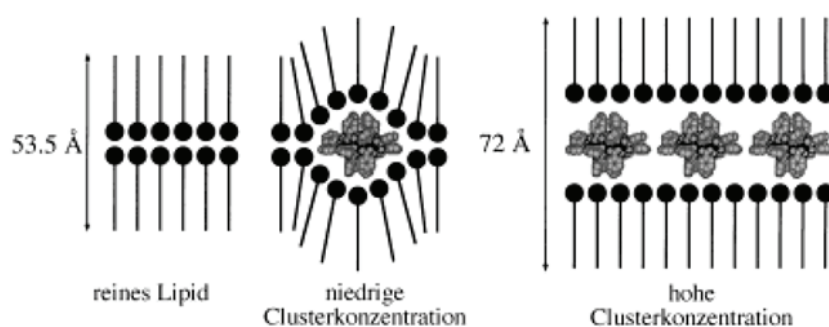


Abbildung 4.1: Anordnungen der Y-artigen Langmuir-Blodgett-Filme für verschiedene Lipid : Cluster-Verhältnisse, entnommen aus [76].

gebildeten Langmuir-Blodgett-Filme brachten Clemente-León *et al.* etwa 300 Schichten auf ein diamagnetisches Trägermaterial (Mylar) auf und stellten in Magnetisierungsmessungen bei 2 K fest, dass wie beim kristallinen Ausgangssalz unterhalb der Sperrtemperatur (*blocking temperature*) T_B von etwa 4 K eine merkliche Hystereseschleife auftritt. Diese verschwindet erwartungsgemäß bei Erreichen der Sperrtemperatur, aber die Magnetisierung hat, anders als bei den Kristallen, bei 5 K noch längst keine Sättigung erreicht. Also weisen die Filme andere magnetische Eigenschaften als ihr Ausgangsmaterial auf, was nicht immer wünschenswert ist. Eine weitere Beobachtung zeigt, dass ein polarisierendes Feld von 5 T die Cluster eines gekühlten LB-Films nicht auszurichten vermag [76].

Auf die Verwendung der Langmuir-Blodgett-Technik zur Erzeugung dünner magnetischer Schichten wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenso verzichtet wie auf jedwede Strategie chemischer Natur, um molekulare Magnete unter Ausnutzung sich ausbildender Bindungen auf Oberflächen zu fixieren. Trotzdem werden im folgenden Unterabschnitt dieses Kapitels unterschiedliche chemische Herangehensweisen an die Moleküldeposition vorgestellt.

4.1.5 Chemische Herangehensweisen an die Moleküldeposition

Der primäre Grund für die Erzeugung dünner Filme aus molekularen Magneten besteht darin, dass hierbei unter bestimmten experimentellen Bedingungen kompakte, räumlich organisierte und orientierte Monolagen aus Einzelmolekül-Magneten gewonnen werden können. Um diesem Ziel näherzukommen, sind Ideen entwickelt worden, die sich von der traditionellen Herstellung einer (organischen) Monolage durch Selbstorganisation/-aggregation (*self-assembled monolayer*, SAM) ableiten. Entweder werden molekulare Magnete so in chemischen Reaktionen modifiziert, dass sie Liganden erhalten, über welche eine direkte Anbindung an ein geeignetes Substrat ermöglicht wird, oder es werden die gewählten Oberflächen entsprechend funktionalisiert, um Einzelmolekül-Magnete zu binden. Diese beiden Alternativen werden zusammen mit der Möglichkeit spontaner Selbstanordnung auf einer Oberfläche am Beispiel eines beliebigen Mn_{12} -Clusters in der Abbildung 4.2 schematisch aufgezeigt. Ein Beispiel für die spontane Selbstanordnung eines Einzelmolekül-Magneten auf einer Oberfläche bildet das von Gómez-Segura *et al.* mittels Rastertunnelmikroskopie untersuchte System $[(Pc')_2Tb^{III}]$ auf HOPG, wobei Pc' für einen speziell substituierten Phthalocyaninato-Liganden des Moleküls steht [77]. Hier begünstigen die im Molekül bereits vorhandenen Alkoxy-Ketten die zweidimensionale Selbstorganisation auf dem Substrat, weswegen sich allein durch das Auftropfen einer ToluenuLösung mit darin enthaltenen molekularen Magneten auf eine frisch abgezogene HOPG-Oberfläche und das nachfolgende Trocknen bei Raumtemperatur wohlgeordnete Domänen ausbilden. Solche Strukturen versucht ein Experimentator stets zu erreichen, weil hier einzelne Moleküle adressierbar sind, was zum Beispiel im Hinblick auf die Miniaturisierung von Speicherbauelementen von großem Interesse ist. Hat man es nicht *per se* mit einer so günstigen Molekül-Substrat-Kombination wie im genannten Fall zu tun, kann eine der beiden nachfolgend an verschiedenen Beispielen verdeutlichten Strategien helfen.

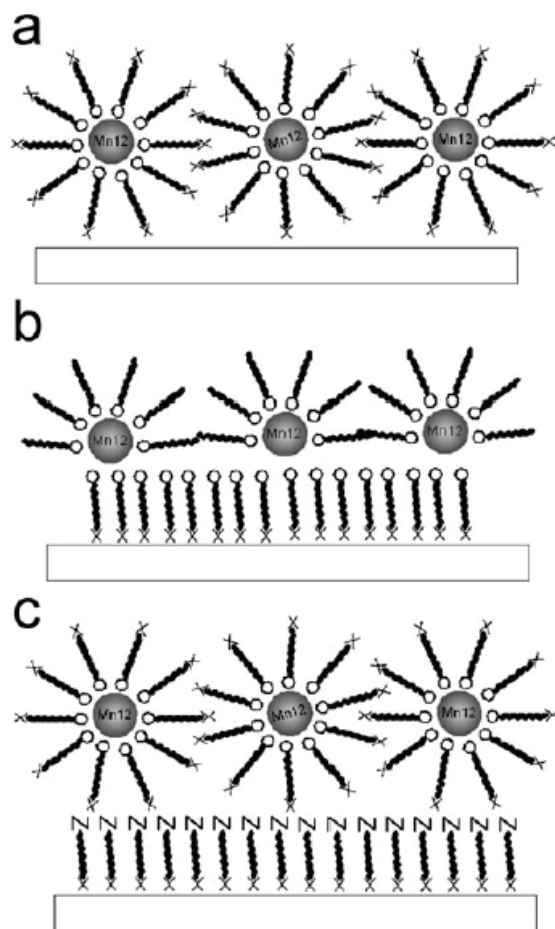


Abbildung 4.2: Strategien zum Verankern von Einzelmolekül-Magneten auf Oberflächen, entnommen aus [78]. (a) spontane Selbstanordnung, (b) durch direktes Anbinden an die Oberfläche über reaktive Endgruppen der molekularen Magnete, (c) durch chemische Reaktion mit einer zuvor funktionalisierten Oberfläche.

Modifikation von Einzelmolekül-Magneten zum direkten Anbinden an Oberflächen

Cornia *et al.* sahen sich bei der beabsichtigten Adsorption des Dodekanmangan(III, IV)-Clusters $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_3)_{16}(H_2O)_4]$ mit dem Umstand konfrontiert, dass das Molekül nicht in stabiler Weise an einer Goldoberfläche haften blieb [79]. Daher wurde durch gezielte Synthese aus der Ausgangssubstanz ein anderes Derivat des Mn_{12} -Einzelmolekül-Magneten erzeugt, bei welchem die 16 Acetatliganden ($-O_2CCH_3$) durch eine gleiche Anzahl schwefelhaltiger Liganden ($-O_2C(CH_2)_{15}SOCCH_3$) substituiert wurden. Durch diesen Austausch war es möglich, molekulare Magnete durch Einlegen des gewählten Substrates in eine entsprechende Lösung vermittels kovalenter Gold-Thiolat-Bindungen auf der Oberfläche zu verankern. Die morphologische Charakterisierung mit dem Rastertun-

nelmikroskop ergab, dass sich durch die Präparation lediglich ungeordnete Filme, bestehend aus einzelnen runden Partikeln mit der Größe der Einzelmolekül-Magnete erzeugen lassen. Ferner erwies sich die das gesamte Goldsubstrat überziehende Deckschicht nicht stabil gegenüber andauerndem Rastern mit der Tunnelspitze. Dieselbe Molekül-Substrat-Kombination wurde von del Pennino *et al.* durch Röntgenabsorption und resonante Valenzband-Photoemissionsspektroskopie (RESPES) untersucht [80]. Im Zuge dieser Messungen stellte sich heraus, dass die Präparationsmethode die ursprüngliche Natur der Mangancuster nicht signifikant beeinträchtigt.

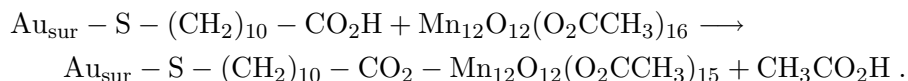
Ebenfalls für STM- und XPS-Experimente haben Zobbi *et al.* ein analoges Austauschverfahren für den Acetatliganden des Mangancusters benutzt. Allerdings war hier der substituierende Ligand ein anderer, nämlich 4-(Methylthio)benzoat ($^-O_2CC_6H_4SCH_3$). Wie im zuvor betrachteten System konnten sich Bindungen zur Goldoberfläche ausbilden, deren Stärke im Vergleich zu Wechselwirkungen von Thiol-Endgruppen mit einem Goldsubstrat schwächer ist [81]. Gegenüber dem zuerst beschriebenen Ligandenaustausch hat der hier gewählte Substituent mit den Thioether-Gruppen den Vorteil, dass der Hydrolyseschritt während der Präparation nicht nötig ist. Den Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen ist zu entnehmen, dass einzelne runde, voneinander isolierte Partikel mit gaußförmiger Verteilung des Durchmessers zufällig über die Oberfläche versprengt sind. Also hat man es auch in diesem Fall nicht mit einer hochgeordneten Oberflächenstruktur zutun. In Folgestudien konnte von Pineider *et al.* ein entscheidender Einfluss des organischen Lösungsmittels, in welchem sich die Mangancuster während der Präparation der Oberfläche befanden, nachgewiesen werden [82]. Bei der Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) kommt es demnach zur Ausbildung von Submonolagen, die eine teilweise Anordnung der Cluster entlang paralleler Linien zeigen, während man mit Dichlormethan (DCM) unter gleichen Versuchsbedingungen eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit zum Teil infolge von Wechselwirkung mit der STM-Spitze deplatzierten Clustern erhält.

Bestrebungen einer koreanischen Forschungsgruppe bestanden darin, die sechzehn Acetatliganden des Mn_{12} -Einzelmolekül-Magneten komplett oder zumindest an einer Stelle des Moleküls gegen einen schwefelhaltigen Substituenten auszutauschen. So erfolgte in einem Fall die vollständige Ersetzung durch 16 Thiophencarboxylat-Liganden ($^-O_2CC_4H_3S$), von welcher sich die Experimentatoren die Ausbildung molekularer Monolagen auf einer Goldoberfläche versprochen [83, 84]. Diese sollte trotz der gegenüber einer zwischen Goldoberfläche und Thiol-Gruppe schwächeren chemischen Bindung durch Wechselwirkung von Thiophen-Gruppen mit dem Substrat auf selbigem möglich sein. Das zudem durch die Wahl des Liganden erhoffte Ausbleiben der Aggregation von Mangancustern zu Ansammlungen mehrerer Moleküle konnte auch hier nicht erzielt werden [83]. Allerdings erwiesen sich die präparierten Oberflächen als stabil gegenüber andauerndem Rastern mit der Tunnelspitze [84]. In weiteren Experimenten von Phark *et al.* wurde ein Mn_{12} -Einzelmolekül-Magnet synthetisiert, in welchem der $Mn_{12}O_{12}$ -Kern von 15 gleichartigen ($^-O_2CC_6H_5$) und einem schwefelterminierten ($^-O_2CC_4H_3S$) Liganden umgeben wird [85]. Durch diesen speziellen Austausch veränderten sich die magnetischen Eigenschaften der hergestellten Cluster im Vergleich zum Acetat-Derivat des Mn_{12} -Einzelmolekül-Magneten nicht, und die mit den molekularen Magneten versetzten Au(111)-Oberflächen zeigten bei rasterkraftmikro-

skopischer Analyse der Morphologie im TappingModeTM Monolagenbedeckung durch iso-orientierte Moleküle mit Vorzugsachse senkrecht zur Oberfläche. Voss *et al.* beobachteten bei der direkten Deposition von $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, also für denselben Mangancluster, den die koreanischen Wissenschaftler anfänglich für ihre Experimente benutzt hatten, eine unerwünschte Fragmentation der aufgebrauchten Moleküle auf dem Substrat, so dass sie – wie viele andere auch – dazu übergegangen sind, die Oberfläche in einem ersten Schritt zu funktionalisieren, um danach die molekularen Magnete durch eine chemische Reaktion mit dem vorbereiteten Substrat zu verankern [86].

Funktionalisierung von Oberflächen zum Anbinden molekularer Magnete

Die Funktionalisierung von Oberflächen zum Anbinden molekularer Magnete an selbigen geht auf einen auf Koordinationschemie basierenden Vorschlag von Steckel *et al.* [87] zurück. Hiernach soll auf einem gewählten Substrat zunächst eine durch Selbstorganisation entstehende Monolage (SAM) einer Substanz mit Carboxylendgruppen (COOH-Gruppen) aufgebracht werden. Eine in dieser Weise vorbereitete Oberfläche legt man dann in eine Lösung ein, die aus den aufzubringenden molekularen Magneten in einem geeigneten Lösungsmittel besteht. Was dann stattfindet, ist eine Ligandenaustauschreaktion zwischen der COOH-Gruppe der die Oberfläche bedeckenden Monolage und einem oder mehreren Liganden des Einzelmolekül-Magneten. Nachfolgende Reaktionsgleichung beschreibt dies am Beispiel eines mittels 11-Mercaptoundecansäure funktionalisierten Goldsubstrats und dem Acetatderivat des Mn_{12} -Einzelmolekül-Magneten:



Die Substitution eines Liganden führt hier neben der beabsichtigten Moleküldeposition zur Bildung von Essigsäure ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$).

Wegen des Ausbleibens einer Ordnung von deponierten $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3))_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Molekülen (Manganpivalat) auf nicht vorbehandelten Goldsubstraten und der störenden Fragmentierung von schwefelsubstituierten Manganclustern beim direkten Anbinden an eine Au(111)-Oberfläche haben sich Naitabdi *et al.* wie auch Voss *et al.* obigen „SAM als Haftvermittler“-Rezeptes bedient, um dünne Filme von Mn_{12} -Derivaten auf der Edelmetalloberfläche zu erzeugen [86, 88, 89]. Dies ist schematisch in der Abbildung 4.3 dargestellt. So konnten die Erstgenannten Manganpivalat-Einzelmolekül-Magnete, organisiert in einer Dünnschicht, mit dem Rastertunnelmikroskop abbilden, nachdem diese mittels 11-Mercaptoundecansäure ($\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$) [88] beziehungsweise 1,16-Mercaptohexadecansäure ($\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{H}$) [89] an das unterliegende Au(111)-Substrat angebunden worden waren. Die Filme wiesen eine typische Kohärenzlänge von bis zu 40 nm sowie einen intermolekularen Abstand von 2 nm auf, was auf eine Anbindung über vier der sechzehn gleichen Liganden des Manganpivalats hindeutet [89]. Die zusätzlich durchgeführte röntgenphotoemissionsspektroskopische Untersuchung (XPS) der Filme zeigte erst Unterschiede zu den pulverförmigen Vergleichsproben, nachdem die Monoschicht auf 390 K

geheizt worden war [88]. Unterhalb dieser Temperatur befinden sich die Cluster somit in ihrem Originalzustand auf der Oberfläche. Inwiefern diese Tatsache auch für die magnetischen Eigenschaften zutrifft, haben temperaturabhängige SQUID-Messungen (*superconducting quantum interference device*) gezeigt [89]. Das Resultat war, dass die Moleküle im zweidimensionalen Dünnschichtverband nur einige ihrer in dreidimensionaler Konfiguration charakteristischen Eigenschaften behalten hatten und dass die Filmdicke in diesem Zusammenhang ein entscheidender Faktor ist. Die Experimente von Voss *et*

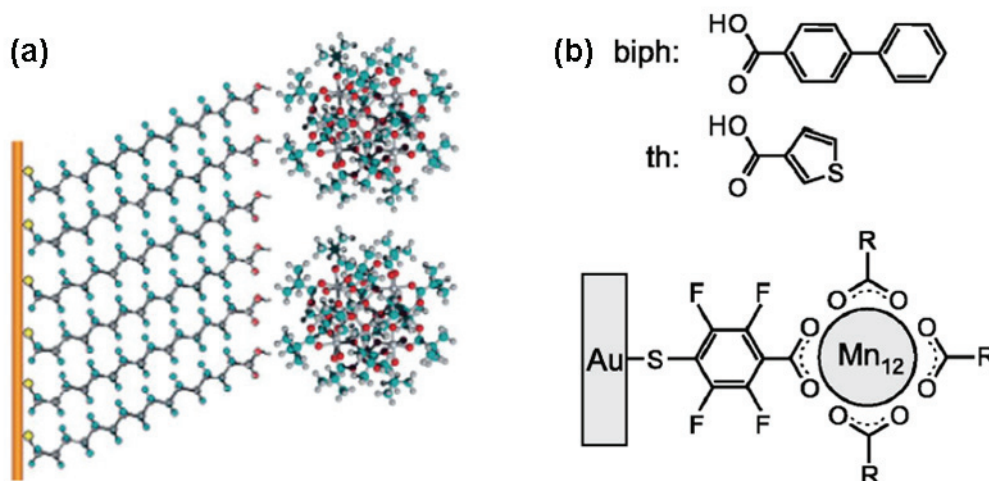


Abbildung 4.3: SAM mit COOH-Endgruppen als Haftvermittler zum Anbinden von Manganclustern an ein Goldsubstrat. (a) 1,16-Mercaptohexadecansäure und Manganpivalat, entnommen aus [89], (b) 4-Mercapto-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure und Mangancluster mit den dargestellten biph- und th-Liganden, entnommen aus [86].

al. an Mn_{12} -thiophen-3-carboxylat ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) und Mn_{12} -biphenylcarboxylat ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$), welche mittels 4-Mercapto-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure ($\text{HSC}_6\text{F}_4\text{CO}_2\text{H}$) an Au(111) gebunden waren, beinhalteten unter anderem eine Charakterisierung der Filmmorphologie mit dem Rastertunnelmikroskop sowie spektroskopische Messungen zur Absorption von Röntgenphotonen (XAS) [86]. Der eingeschlagene Präparationsweg für molekulare Magnete auf Oberflächen konnte die bei direkter Deposition beobachtete Fragmentierung der Mangancluster weitgehend verhindern. Die XAS-Ergebnisse belegten bei Analyse der Monolagen aus Einzelmolekül-Magneten eine Abweichung der spektralen Linienform von der, die man für die untersuchten molekularen Magnete erhält, wenn diese in einkristallinem Zustand vorliegen.

Während sich die vorstehend genannten Forschungsgruppen ausschließlich mit dem Fixieren molekularer Magnete auf Goldoberflächen durch die kovalente Au-S-Bindung einerseits und den Ligandenaustausch über die COOH-Gruppe am anderen Ende der Kohlenstoffkette der Carbonsäure beschäftigt haben, bestanden Unternehmungen anderer Wissenschaftler darin, Einzelmolekül-Magnete auf Siliziumoberflächen anzubringen, weil diesen Substra-

ten eine höhere technologische Bedeutung zugesprochen wird als zum Beispiel Edelmetallen. Die ersten, die über dieses Vorhaben berichtet haben, sind Condorelli *et al.*, die eine wasserstoffterminierte Si(100)-Oberfläche mit 10-Undecensäuremethylester in einer Drei-Schritt-Prozedur so funktionalisieren konnten (vgl. Abbildung 4.4), dass ein Anbinden von Manganacetat-Clustern ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) über die terminale COOH -Gruppe der durch Selbstanordnung entstandenen organischen Monolage möglich war [90].

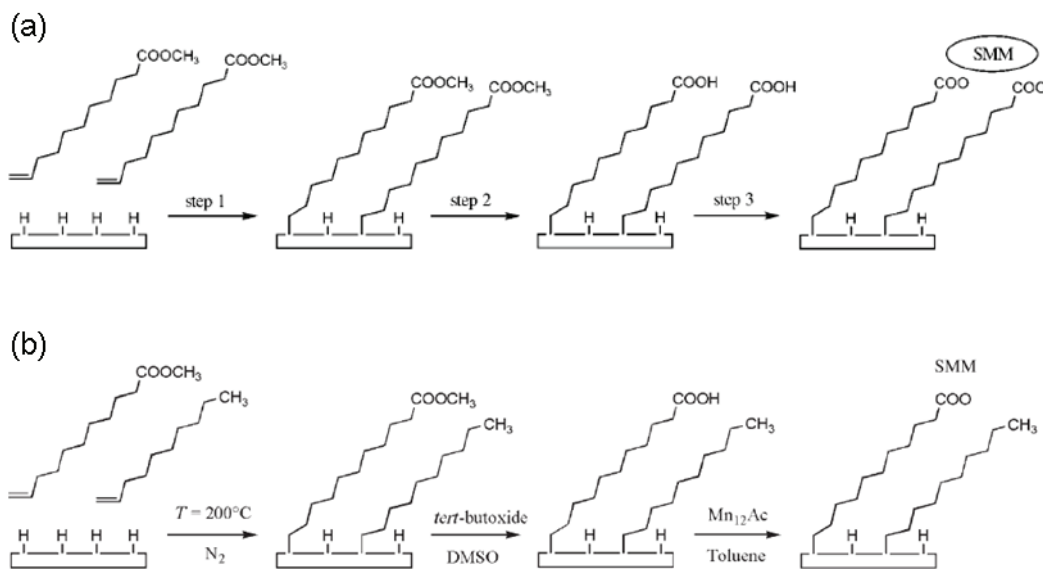


Abbildung 4.4: Drei-Schritt-Prozedur zum Aufbringen molekularer Magnete auf Si(100)-Oberflächen. (a) ursprüngliches Vorgehen mit 10-Undecensäuremethylester als Haftvermittler, entnommen aus [90], (b) modifizierte Idee mit 1-Decen als Abstandshalter, entnommen aus [91].

Im ersten Schritt wird die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung an die Oberfläche addiert, und der Ester lagert sich über Ausbildung einer starken Silizium-Kohlenstoff-Bindung ($\text{Si}-\text{C}$) auf dem Substrat an. Als nächstes erfolgt durch Zugabe eines geeigneten Reagenz die Hydrolyse der Estergruppe, wodurch die terminale COOH -Gruppe entsteht. Zuletzt kommt es beim Kontakt mit einzelmolekül-magnethaltiger Lösung zum Ligandenaustausch, über welchen die Anbindung der molekularen Magnete an die organische Haftvermittlerschicht bewerkstelligt wird. Aus diesem Vorgehen resultierten Oberflächen, auf welchen die Manganacetat-Einzelmolekül-Magnete als wenig geordnete Partikel (oft auch aus mehreren Molekülen) beinahe homogen verteilt waren, wie die Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie gezeigt hat [90]. Mit diesem Ergebnis unzufrieden, modifizierten Condorelli *et al.* ihre ursprüngliche Methode zur Funktionalisierung der Siliziumoberfläche dahingehend, dass neben 10-Undecensäuremethylester 1-Decen eingesetzt wurde. Wie die Abbildung 4.4 (b) veranschaulicht, wird die anfänglich wasserstoffterminierte Oberfläche auf diese Art und Weise zusätzlich mit einer hydrophoben organischen Substanz mit terminaler Methylgruppe belegt. An diese Endgruppen können molekulare Magnete nicht via Ligandenaustausch andocken, so dass ein Film entsteht, in welchem die Dichte der Einzelmolekül-Magnete

durch das Verhältnis von Ester zu Decen bestimmt wird [91]. Einer unerwünschten Aggregation mehrerer molekularer Magnete zu einem Partikel kann so gezielt entgegengewirkt werden. Der Ursprungsidee von Condorelli *et al.* folgend, gelang es Fleury *et al.*, Mangancluster an Silizium zu binden, die eine gleiche Anzahl Dichloracetat- ($^-O_2CCHCl_2$) wie *tert*-Butylacetat-Liganden ($^-O_2CCH_2C(CH_3)_3$) enthielten [92]. Die quantitative Analyse der ausgebildeten homogenen Moleküllage mittels XPS zeigte, dass die Anbindung der Mangancluster an die Haftvermittlerschicht aus 11-Undecansäure präferenziell über die *tert*-Butylacetat-Liganden erfolgt.

Dass es – wie im Falle des Ligandenaustauschs – nicht immer eine chemische Reaktion sein muss, die das Anbinden der Einzelmolekül-Magnete an die das Substrat bedeckende Haftvermittlerschicht erlaubt, haben Coronado *et al.* bewiesen [93]. Gemäß der Abbildung 4.5 benutzten diese eine Zwei-Schritt-Prozedur, um $[Mn_{12}O_{12}(bet)_{16}(EtOH)_4]^{14+}$ -Cluster (bet = Betain = $O_2CCH_2(CH_3)_3N^+$ und EtOH = Ethanol = C_2H_5OH) unter Zuhilfenahme von Natrium-mercaptoethansulfonat ($HS(CH_2)_2SO_3Na$), abgekürzt als MES, an ein Goldsubstrat zu binden. Hierbei entsteht im ersten Schritt eine Monolage mit von der Oberfläche abstehenden einfach negativ geladenen SO_3^- -Endgruppen, mit welchen die positiv geladenen magnetischen Moleküle nachfolgend eine elektrostatische Wechselwirkung eingehen. Auf diese Weise erhält man eine homogene Verteilung von Einzelmolekül-Magneten über die Oberfläche ohne die Ausbildung unerwünschter dreidimensionaler Aggregate. Ferner ist die entstandene Molekülschicht stabil gegenüber dem Rastern mit der Tunnelspitze.

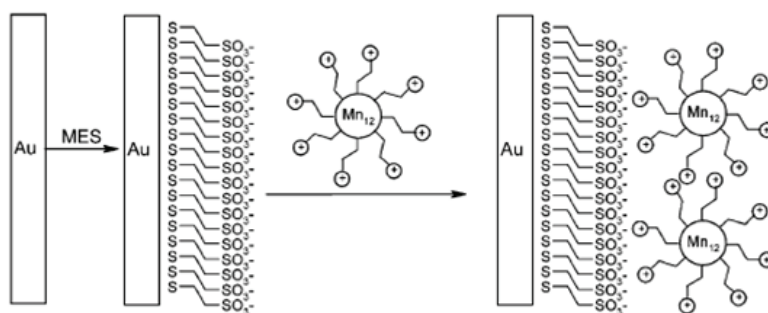


Abbildung 4.5: Zwei-Schritt-Prozedur zum Aufbringen molekularer Magnete auf Goldoberflächen unter Ausnutzung elektrostatischer Wechselwirkung, entnommen aus [93].

Wie bislang jede der vorgestellten Techniken hat auch die Funktionalisierung von Oberflächen zum Anbinden molekularer Magnete ihre Grenzen. So haben zum Beispiel Salman *et al.* bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von Manganacetat, welches vermittels 10-Undecensäuremethylester an Silizium gebunden worden war, mit β -NMR festgestellt, dass die magnetischen Eigenschaften des Films sich signifikant von denen des Festkörpers unterscheiden, was leider nicht von Vorteil für zukünftige praktische Anwendungen ist [94]. Daher und auch aufgrund des enormen chemischen Aufwands, mit dem die in diesem Unterabschnitt beschriebenen Methoden verbunden sind, wurden andere Wege zum Aufbringen molekularer Magnete auf Oberflächen eingeschlagen.

4.1.6 Weitere Techniken zur Erzeugung dünner magnetischer Filme

Dieser Unterabschnitt stellt in Kürze zwei weitere Techniken vor, mit denen andere Forschungsgruppen versucht haben, molekulare Magnete als dünnen Film auf Oberflächen zu deponieren. Auch diese Herangehensweisen kamen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zum Zuge beziehungsweise nicht in Frage.

„Dip-and-Dry“-Methode nach Seo *et al.*

D. M. Seo und Mitarbeiter haben eine einfach handhabbare und zudem erfolgversprechende Methode namens „Dip-and-Dry“ entwickelt, um molekulare Magnete auf Oberflächen zu bringen [95]. Hierbei wird das zu präparierende Substrat kurz in eine vorbereitete Lösung, die Einzelmolekül-Magnete enthält, eingetaucht, sofort wieder herausgezogen und innerhalb weniger Sekunden getrocknet. Mehrfaches Wiederholen eines solchen Präparationszyklus erlaubt eine Variation der Schichtdicke. Mittels des Verfahrens konnten Manganacetat-Cluster ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) erfolgreich auf einem Si/SiO₂-Substrat deponiert und mittels AFM und XPS analysiert werden. Die ausgebildeten Filme waren homogen, und die superparamagnetischen Eigenschaften der Cluster blieben trotz Aufbringens auf eine Oberfläche erhalten. Ferner war ein Anstieg der Sperrtemperatur auf 10 K zu verzeichnen, der auf Lösungsmittelleffekte zurückgeführt wurde.

Matrixunterstütztes PulsLaserverdampfen (MAPLE)

Eine neue Variante der konventionellen Laserablation wurde von Meenakshi *et al.* zur Deposition von Einzelmolekül-Magneten auf Oberflächen vorgestellt. Das Akronym MAPLE leitet sich von der englischen Bezeichnung *matrix assisted pulsed laser evaporation* ab [96]. Im Gegensatz zur herkömmlichen Deposition durch PulsLaserschuss, bei dem das sich in geringem Abstand zum präparierenden Substrat befindliche Target aus unter hohem Druck zusammengepresstem Ausgangsmaterial besteht [97], handelt es sich beim MAPLE um ein gefrorenes Zielobjekt, welches die zu deponierenden magnetischen Moleküle in einer umgebenden Matrix aus einem geeigneten, leicht flüchtigen Lösungsmittel beinhaltet. Sonstige experimentelle Bedingungen sind gleich. Die Wechselwirkung erfolgt vorwiegend zwischen dem Laser und dem Lösungsmittel, so dass die Einzelmolekül-Magnete während der Deposition intakt bleiben. Das Lösungsmittel verdampft infolge des photo-thermischen Prozesses, und das kollektive Zusammenwirken von Mehrfachstößen des verdampfenden Lösungsmittels mit eingebetteten molekularen Magneten resultiert in Desorption letzterer mit wenig oder gar keiner Zerstörung ihrer Struktur und Funktionalität. Bringt man ein Substrat vor das beschossene Target, bildet sich ein zusammenhängender Film aus Einzelmolekül-Magneten, während das verdampfende Lösungsmittel aus der Vakuumanlage abgepumpt wird – idealerweise, ohne zuvor mit der frisch präparierten Oberfläche in Kontakt gekommen zu sein. Obwohl eigentlich thermisch instabil, konnten Manganacetat-Cluster ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) mit dem Trick des Einfrierens mittels MAPLE als ultradünne (nur etwa 50 bis 300 Å dicke) Filme auf feuerpoliertem Glas oder Si/SiO_X ($X = 1, 2$) abgeschieden werden. Die mittels AFM und XPS charakterisierten Proben wiesen eine bessere Qualität auf als mit konventieller Laserablation erzeugte Molekülschichten [96]. Wählt man Laserenergie und Pulsfrequenz hinreichend klein (~ 200 mJ),

behalten die Einzelmolekül-Magnete neben ihrer chemischen Integrität ihre ursprünglichen magnetischen Eigenschaften. Dies ist bei herkömmlicher Laserablation von Manganacetat auf Glas, Glimmer oder Si/SiO₂ nicht der Fall. Hier waren Fragmentation der deponierten Moleküle und eine im Vergleich zum Festkörper zusätzlich auftretende magnetische Phase beobachtet worden [97].

4.1.7 Methoden zur Mikro- und Nanostrukturierung von Oberflächen mit molekularen Magneten

Ist es nicht möglich, die gesamte Probenoberfläche mit einem Film molekularer Magnete zu überziehen oder ist eine vollständige Bedeckung vielleicht gar nicht erwünscht, so bedarf es Techniken, welche ein gewähltes Substrat im Mikro- oder Nanometerbereich zu strukturieren vermögen. Die Umsetzung dieses Zieles ist außerdem ein wichtiger Schritt in Richtung technischer Anwendungen, die auf Einzelmolekül-Magneten basieren. Daher ist dieser Unterabschnitt des aktuellen Kapitels solchen Präparationsmethoden gewidmet.

Lithographisch kontrollierte Benetzung (LCW)

Hinter der Abkürzung LCW (*lithographically controlled wetting*) verbirgt sich ein Nassverfahren zur Deposition molekularer Magnete auf Oberflächen, das erstmals von Cavallini *et al.* unter Verwendung eines Stempels zum Aufbringen von Manganbiphenylcarboxylat-Clustern ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) auf hydrophile und hydrophobe Substrate benutzt worden ist [98]. Der Ablauf ist in der Abbildung 4.6 (a) schematisch dargestellt, rechts daneben der in den Experimenten verwendete Stempel mit 500 nm breiten parallelen Linien, die 1.5 μm weit auseinanderliegen. Zunächst wird der Stempel in Kontakt mit der Lösung gebracht, die die aufzubringenden molekularen Magnete enthält und als dünner Flüssigkeitsfilm auf die zu präparierende Oberfläche gegeben worden ist (1). Wenn das Lösungsmittel verdampft, bilden sich unter den Erhebungen des Stempels wegen der Kapillarkräfte Menisken, während die Zwischenbereiche trocknen (2). Infolge des Verdampfens wird die Konzentration an molekularen Magneten im Lösungsmittel mit der Zeit immer größer, so dass diese, wenn ein spezifischer Grenzwert überschritten ist, als Feststoff ausfallen und sich unterhalb der Erhebungen des Stempels auf der Oberfläche anlagern (3).

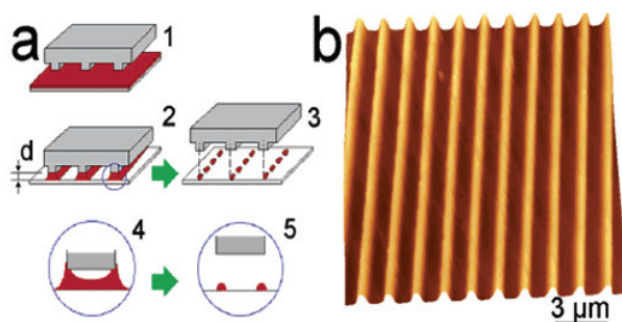


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der LCW-Methode (a) und AFM-Aufnahme des in den Experimenten benutzten Stempels (b), entnommen aus [98].

Die sich ausbildende Anordnung in Form von unterbrochenen Streifen ist auf die mangelnde Affinität zwischen Einzelmolekül-Magneten und Substrat zurückzuführen. Verdünnte Lösungen erzielen aufgespaltene Strukturen, die an die Kanten der Erhebungen gekoppelt sind (4). Es ergeben sich dann Paare von unterbrochenen Streifen unterhalb der Erhebungen des Stempels (5). Die Wahl des Lösungsmittels, sein Zusammenspiel mit dem gelösten Stoff sowie die Wechselwirkung von aufzubringender Substanz und Substrat bestimmen die Morphologie des gestempelten Musters. So ergibt Manganbiphenylcarboxylat, welches mit dem Stempel aus Abbildung 4.6 aufgetragen worden ist, auf Si(100) mit natürlicher Oxidschicht (hydrophobes Substrat) perlenkettenartige parallele Streifen, wohingegen sich auf Siliziumoxid, welches mit Hexamethyldisiloxan (HDMS) erzeugt worden ist (hydrophiles Substrat), durchgängige parallele Streifen ausbilden, die erst in Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen mit höherer Auflösung die Zusammensetzung aus einzelnen Molekülen zu 200 nm breiten und monomolekular hohen Strukturen zeigen [98].

Lithographisch kontrollierte Entmischung

Die Nanostrukturierung durch lithographisch kontrollierte Entmischung geht ebenfalls auf Cavallini und Mitarbeiter zurück [78] und stellt eine Weiterentwicklung der von Ruiz-Molina vorgeschlagenen Methode zur Deposition von Manganbiphenylcarboxylat-Clustern ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) dar [99]. Die Idee basiert auf der Herstellung einer dünnen Polymerschicht, in der Einzelmolekül-Magnete in die umgebende Polycarbonatmatrix eingebettet sind. Eine nachfolgende Behandlung mit Dämpfen organischer Lösungsmittel, die die Polymerschicht angreifen, führt dazu, dass ein kleiner Anteil der molekularen Magnete an der Oberfläche des Films auftaucht, wobei keine ausgeprägte Ordnung, sondern vielmehr eine zufällige Verteilung zu beobachten ist. Dabei beeinflusst die Wahl der Lösungsmittelkombination das Maß der Aggregation von Einzelmolekül-Magneten zu Clusterhaufen. Die Dämpfe einer 1 : 1-Mischung aus Dichlormethan (CH_2Cl_2) und n-Hexan (C_6H_{14}) beispielsweise begünstigen es, dass sich mehrere Manganbiphenylcarboxylat-Komplexe infolge von π - π -Wechselwirkungen, welche über die vielen Benzolringe im Molekül vermittelt werden, zusammenlagern, während eine solche Aggregation unterbunden wird, wenn man für die Behandlung des Polymerfilms mit Lösungsmitteldampf ausschließlich Dichlormethan verwendet [99]. Die Ursache hierfür liegt in der hohen Löslichkeit des Mn_{12} -Komplexes in Dichlormethan und der nicht vorhandenen Löslichkeit in Hexan. Der Präparationsansatz von Cavallini *et al.* besteht aus dem Ausnutzen oben beschriebener Entmischung in Kombination mit Lithographie zur Erzeugung geordneter Muster aus molekularen Magneten auf Oberflächen. Wie zuvor werden Einzelmolekül-Magnete, eingebettet in einer Polycarbonatmatrix, auf ein Substrat aufgebracht – allerdings nicht als glatte Dünnschicht, sondern als Film mit vorgeformtem Höhenprofil. Unter dem Einfluss der Lösungsmitteldämpfe bläht sich der Film auf, und die Glasübergangstemperatur des Polymers sinkt infolge der Auflösung von Polymerketten unter Raumtemperatur. Deswegen wird der Film durch Effekte der Oberflächenspannung geglättet, und es vollzieht sich eine Kontraktion in den Bereichen der Erhebungen. Oberflächenglättung und Entmischung finden auf gleichen Zeitskalen statt (<100 s), resultierend in der Transformation eines ursprünglich topographischen in ein letztendlich chemisches Muster. Dies ist schematisch in der Abbildung 4.7 dargestellt.



Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der Oberflächenklärung und Aggregation molekularer Magnete im Zuge der lithographisch kontrollierten Entmischung, entnommen aus [78].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thorsten Glaser, der jetzt einen Lehrstuhl an der Universität Bielefeld innehat, ebenfalls Experimente durchgeführt, um molekulare Magnete in eine Polymerschicht einzubetten. Allerdings waren die erzeugten Filme, nachdem sie Lösungsmitteldämpfen ausgesetzt worden waren, zu rau, als dass man hierin mittels Rasterkraftmikroskopie einzelne Moleküle hätte auffinden können. Ob dies daran lag, dass nicht Polycarbonat, sondern Polyvinylchlorid als Matrix verwendet wurde, sei dahingestellt. Jedenfalls wurden weitere Unternehmungen dieser Art nach den unbefriedigenden Anfangsergebnissen eingestellt.

Mikrokontaktdrucken (μ CP)

Mannini *et al.* haben die von G. M. Whitesides entwickelte Methode des Mikrokontaktdruckens [100] angewandt, um molekulare Magnete strukturiert auf Au(111) aufzubringen [101]. Bei dem verwendeten Mangancluster handelte es sich um ein Derivat mit sechzehn schwefelhaltigen Liganden ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{15}\text{SOCCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$), welche sich aufgrund der Affinität von Schwefel zu Gold gerne auf dem gewählten Substrat anlagern. In eine Lösung, die diese Einzelmolekül-Magnete enthielt, wurde ein Elastomerstempel, der üblicherweise aus Polydimethylsiloxan (PDMS) gefertigt wird, getaucht und mit ihm die Moleküle durch Aufdrücken auf das Goldsubstrat aufgebracht (direktes μ CP). Ein Molekültransfer fand natürlich nur dort statt, wo der Stempel mit der zu präparierenden Oberfläche in Kontakt gestanden hatte. Außerdem wurde die Technik des indirekten Mikrokontaktdruckens benutzt. Hierbei stempelt man zunächst Alkanthiole auf das Goldsubstrat auf, welches man nachfolgend in einzelmolekül-magnethaltige Lösung einlegt. Wies der Stempel eine alternierenden Abfolge paralleler Erhebungen und Vertiefungen auf, so waren im resultierenden Streifenmuster auf der Oberfläche magnetische Moleküle dort zu finden, wo kein Kontakt mit dem Substrat bestanden hatte. Diese beiden Vorgehensweisen werden in der Abbildung 4.8 schematisch verdeutlicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Versuche, $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster mittels direkten Mikrokontaktdruckens auf HOPG-Substrate zu stempeln, blieben leider erfolglos. Es konnte bei der Untersuchung mit dem Rasterkraftmikroskop kein erwartetes Streifen-

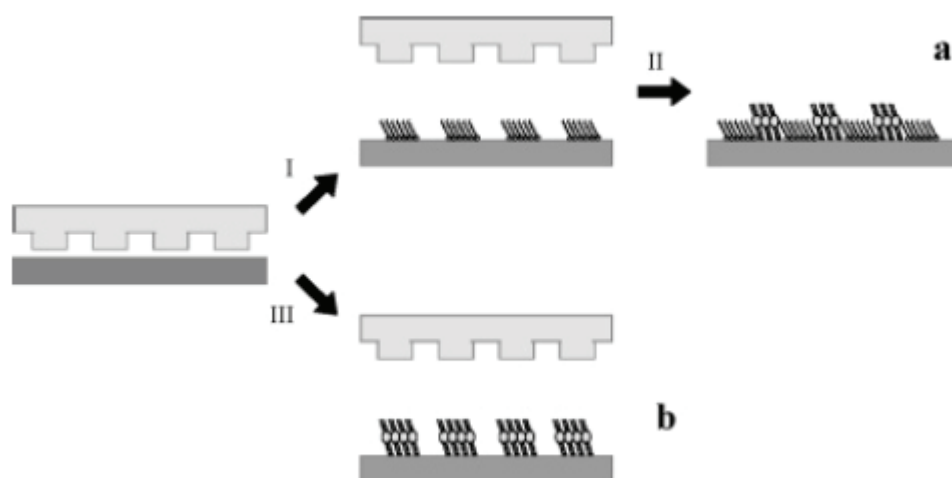


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des indirekten (oben) und direkten (unten) Mikrokontaktdruckens, entnommen aus [101].

muster aus molekularen Magneten abgebildet werden. Das lässt darauf schließen, dass eine stärkere Wechselwirkung der molekularen Magnete mit dem Stempel bestanden hat als mit der Substratoberfläche. Dass sich $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ aber auf HOPG aufbringen lässt, wenn man es in wässriger Lösung auftropft, zeigen die Ergebnisse im Kapitel 8, so dass der ausbleibende Molekültransfer beim μCP nicht auf mangelnde Affinität von aufzutragendem Einzelmolekül-Magneten und gewähltem Substrat zurückzuführen ist. Anders verhielt es sich mit Ferritin. Dieser molekulare Magnet konnte im Rahmen einer anderen Doktorarbeit in der AG Schleberger erfolgreich mittels eines Elastomerstempels auf Glimmer, Glas und Gold übertragen werden [102]. Somit stellt μCP eine vielversprechende Methode zur Deposition von Einzelmolekül-Magneten dar, die leider aber nicht universell einsetzbar ist.

Photolithographie

Zur Herstellung eines vorgegebenen Musters aus Manganacetat-Clustern ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) auf einem Si/SiO₂-Substrat haben Kim *et al.* sich photolithographischer Methoden bedient [103]. Die zu präparierende Oberfläche wurde nacheinander zwei Minuten lang in Aceton und Isopropanol ins Ultraschallbad gegeben und dann mittels Stickstoff getrocknet. Als nächstes wurde mittels Rotationsbeschichtung Photolack (etwa 1200 nm) aufgetragen und nach dem Lufttrocknen 50 s lang durch eine Maske mit UV-Licht bestrahlt. Nach der Entwicklung wurde die Oberfläche mittels entionisierten Wassers gespült und anschließend tropfenweise mit manganacetathaltiger 2-Propanollösung versetzt. Um eine Ausbreitung der Lösung über das gesamte Substrat zu gewährleisten, wurde dieses vorsichtig hin- und herbewegt. Durch mehrfach hintereinander ausgeführtes Betropfen konnte die Schichtdicke variiert werden. Im letzten Schritt wurde die präparierte Probe mit einer Chemikalie zur Entfernung des Photolacks behandelt. Auf diese Weise wurde ein Muster

aus rechteckigen Strukturen, gebildet aus Einzelmolekül-Magneten, mit einer Breite von $5\ \mu\text{m}$ erzeugt. Die chemischen und magnetischen Eigenschaften des molekularen Magneten $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ wurden durch die Deposition nicht verändert, wie XPS- und SQUID-Messungen gezeigt haben.

Letztgenannte Beobachtungen dokumentieren die Vorzüge dieser Methode. Allerdings liegt die laterale Auflösung der Photolithographie im Mikrometerbereich, weswegen der von Kim *et al.* eingeschlagene Weg zwar ein gangbarer ist, aber nicht mit anderen Techniken konkurrieren kann, weil das molekulare Limit nicht erreicht wird.

Lokale Oxidations-Nanolithographie (LON) und Elektronenstrahl-Lithographie zur Vorstrukturierung von Siliziumsubstraten

Die lokale Oxidations-Nanolithographie erlaubt die Erzeugung von auf der Submikrometerskala vorstrukturierten Substraten und basiert auf dem räumlichen Einschluss einer Oxidationsreaktion in einem Wassermeniskus, der sich zwischen einer nanometergroßen Erhebung – für gewöhnlich, aber nicht zwingend einer AFM-Spitze – und der Probenoberfläche ausbildet. Sie wurde von Martínez *et al.* benutzt, um das mehrfach positiv geladene Mn_{12} -Derivat $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{bet})_{16}(\text{EtOH})_4]^{14+}$ (Mn_{12}bet), von dem schon im zweiten Teil des Unterabschnitts 4.1.5 die Rede gewesen ist, auf ein zuvor speziell vorbereitetes Siliziumsubstrat aufzubringen [104]. Diese Präparation erfolgte in den in der Abbildung 4.9 links mit (a) bis (d) bezeichneten vier Schritten. Zunächst wurde ein sauberes $\text{Si}(100)$ -Substrat mit einer Monolage aus 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTES) belegt, welche sich durch Selbstorganisation auf Silizium ausbildet (a). Dann wurde die SAM mittels einer AFM-Spitze lokal oxidiert, was durch den grauen Kubus in (b) angedeutet wird. Danach gab man einen Tropfen Acetonitril (CH_3CN) mit darin gelösten Mn_{12} -Molekülen (dunkle Scheibchen in (c)) auf das vorstrukturierte Substrat, wobei die Verweildauer auf der Oberfläche zwischen 30 s und einigen Minuten betrug. Anschließend wurde die Probe mit dem verwendeten Lösungsmittel wenige Sekunden lang gespült, um Moleküle von den nicht oxidierten Bereichen zu entfernen, und mit Stickstoff getrocknet (d). Aus diesem Verfahren, das einen *bottom up*-Ansatz, die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Molekülen und eingefangenen Ladungen, mit einem *top down*-Ansatz, der Herstellung von lokalen Oxidationsmustern, vereint, resultieren Oberflächen, auf denen sich molekulare Magnete nur dort befinden, wo die AFM-Spitze die ursprüngliche Bedeckung des Substrates verändert hat. Die nanoskalige Anordnung beruht auf drei Faktoren: 1. der Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen molekularen Magneten und den lokal oxidierten Substratbereichen, 2. der schwachen Wechselwirkung zwischen den molekularen Magneten und der unveränderten Oberfläche und 3. der Größe und Form des Nanomusters. Wie Röntgenphotoemissions- und Flugzeit-Sekundärionenmassenspektren (ToF-SIMS) gezeigt haben, behalten die Einzelmolekül-Magnete nach der Deposition ihre kristallinen chemischen Eigenschaften [104].

Die Moleküle, die Chang *et al.* mit der von ihnen gewählten Methode auf ein vorstrukturiertes Siliziumsubstrat aufgebracht hatten, wiesen nach dem Einschluss in Nanoporen ein magnetisches Dipolmoment auf, das mit einem externen Magnetfeld wechselwirkt – wie

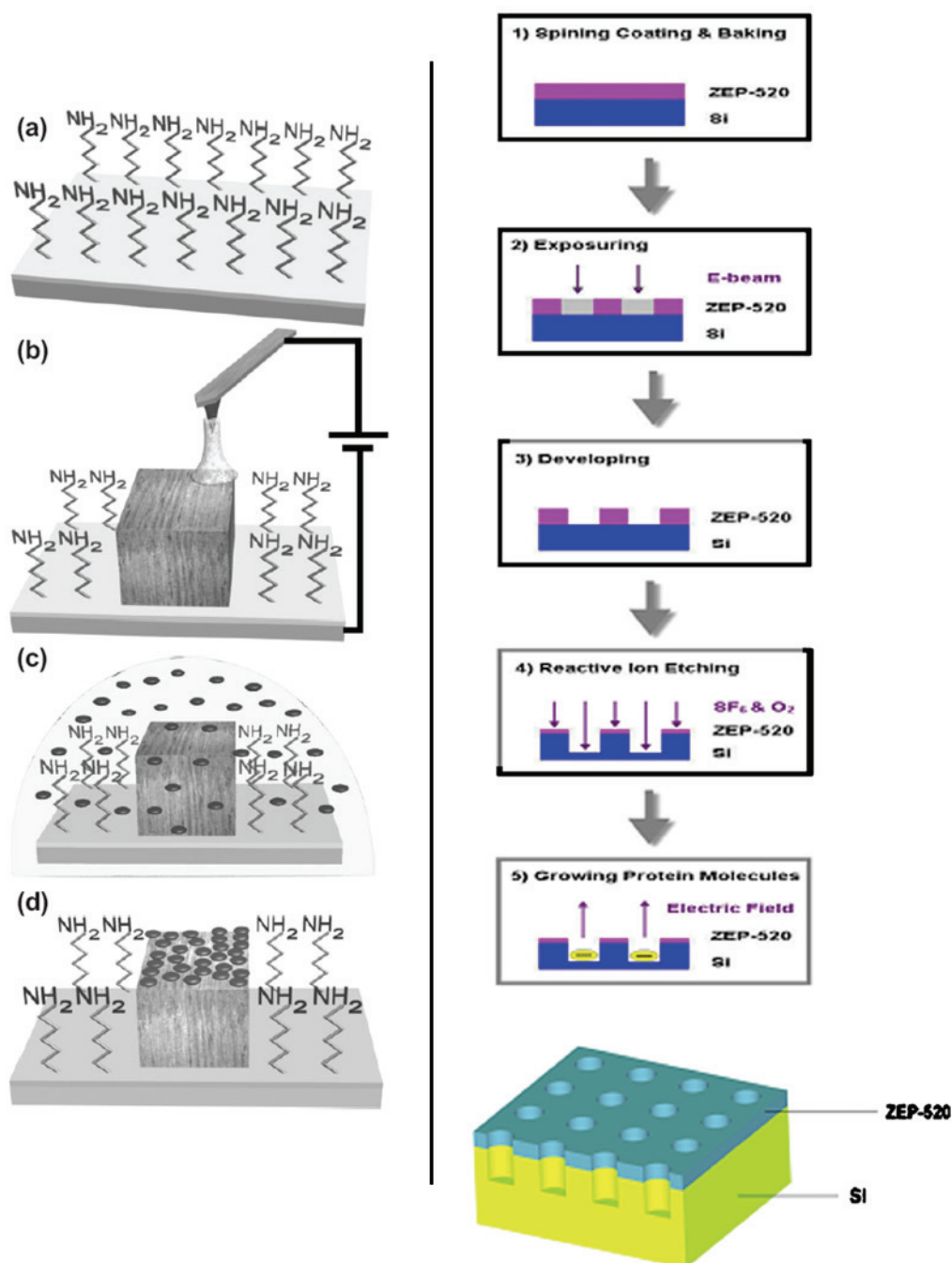


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der lokalen Oxidations-Nanolithographie (links) und der Elektronenstrahl-Lithographie (rechts) zur Vorstrukturierung von Si(100) für die Aufnahme molekularer Magnete, entnommen aus [104] und [105].

Magnetokraftmikroskopie (MFM)-Aufnahmen belegt hatten [105]. Hierbei handelte es sich um gezielt synthetisierte Einzelmolekül-Magnete, die im Gegensatz zu den meisten Beispielen in diesem Kapitel keinen $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ -Kern enthielten. Dies waren Proteine, im Speziellen Metallothioneine (MT), in denen Zink durch Mangan und Cadmium ersetzt worden war. Ihre Deposition erfolgte, nachdem ein Si(100)-Substrat auf die in der Abbildung 4.9 (rechts) dargestellten Weise vorbereitet worden war. Im ersten Schritt wurde eine photoresistive Schicht (ZEP-520) mittels Rotationsbeschichtung auf ein zuvor gereinigtes Siliziumsubstrat aufgebracht und ausgeheizt. Dann wurden in einem Bereich von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ mit einem Elektronenstrahl Nanoporen in diese Schicht geschrieben. Nach der Behandlung mit Entwicklersubstanzen im Schritt 3 des Präparationsgangs wurde die entstandene Oberfläche mittels reaktiven Ionenätzens (RIE), sowohl dort, wo sich noch ZEP-520 befand, als auch dort, wo nur das unterliegende Silizium war, weiter abgetragen. Die Morphologie eines so vorstrukturierten Substrats ist gut dem untersten Teil der Abbildung 4.9 (rechts) zu entnehmen. Der fünfte und letzte Schritt der Präparation umfasste das Wachsen von Proteinmolekülen in den Nanoporen, für welches magnetische Metallothioneine in Tris-HCL-Pufferlösung auf das vorbereitete Substrat gegeben und durch fünfminütiges Anlegen eines elektrischen Feldes mit einer Stärke von 100 V/cm in die Nanoporen getrieben wurden. Anschließendes zweimaliges Waschen der Probe mit entionisiertem Wasser entfernte freie MT-Moleküle und Salze von der Oberfläche. Bei dieser Art der Deposition molekularer Magnete auf Oberflächen bestimmt der Porendurchmesser, ob die vertikalen Anordnungen von Einzelmolekül-Magneten über die Oberfläche des vorstrukturierten Substrats hinauswachsen. Für 40 nm-Poren ist dies – jedenfalls bei Metallothioneinen – der Fall, während ein derartiges Wachstum bei Poren mit Durchmessern von mehr als 100 nm nicht stattfindet [104]. Die erste Proteinschicht im Innern der Nanoporen wird nach Auffassung der Autoren über ungesättigte Bindungen ans Silizium gebunden, wohingegen sich die übrigen Proteine vermittels van der Waals-Wechselwirkungen unter dem Einfluss der Substratstruktur zu Röhren zusammenlagern.

Auf die Zuhilfenahme der beiden in diesem Unterabschnitt erläuterten lithographischen Verfahren für die Präparation molekularer Magnete auf Oberflächen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenso verzichtet wie auf Photolithographie, weil die Entscheidung für die verwendeten Substrate nicht zugunsten von Silizium ausgefallen war. Die Methode der Wahl für die im Kapitel 7 vorgestellten Experimente war die Pulsventiltechnik, um die es ausführlich im nächsten Teil dieses Kapitels gehen wird. Ferner konnten – worauf bereits hingewiesen worden ist – in der Deposition von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG durch einfaches Auftropfen einer wässrigen Lösung mit darin enthaltenen Einzelmolekül-Magneten und anschließendes Trocknen an Luft gute Ergebnisse erzielt werden. Da nähere Informationen zu dieser Art der Präparation dem Kapitel 8 zu entnehmen sind, wird sie an dieser Stelle nur erwähnt und nicht detailliert in Form eines eigenen Unterkapitels beschrieben, um eine unnötige Wiederholung zu vermeiden. Es sei hier aber noch darauf hingewiesen, dass diese Technik – wie im Übrigen auch das Einlegen eines Substrates in eine molekülhaltige Lösung mit nachfolgender Trocknung an Luft oder im Stickstoffstrahl – der „Dip-and-Dry“-Methode (vgl. Unterabschnitt 4.1.6) verwandt ist. Die Gemeinsamkeit all dieser Techniken besteht darin, dass die beabsichtigte Adsorption von Molekülen aus einer Lösung erfolgt. Besondere Anforderungen an das Substrat und die zu deponierenden Moleküle, wie zum

Beispiel eine vorherige Funktionalisierung, sind nicht zwingend notwendig. Je nach Oberfläche und aufzubringender Substanz kommt es gegebenenfalls zu einer Physisorption. Unter Beteiligung reaktiver Endgruppen ist natürlich auch die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen dem Adsorbat und seiner Unterlage möglich (Chemisorption). Über die Wahl der Konzentration von Molekülen im Lösungsmittel, die Einwirkzeit der Lösung und/oder das mehrfache Anwenden des Verfahrens ist es möglich, den Bedeckungsgrad der Oberfläche beziehungsweise die Dicke der adsorbierten Schicht einzustellen.

4.2 Detaillierte Beschreibung der Pulsventiltechnik

Im diesem zweiten Abschnitt des aktuellen Kapitels werden das Grundprinzip der Pulsventiltechnik vorgestellt und ein historischer Überblick über bisherige Anwendungen gegeben. Ferner werden die Vorzüge gegenüber anderen Techniken, auf deren Nachteile im vorangegangenen Abschnitt hinreichend eingegangen worden ist, herausgestellt. Den Abschluss bildet die Charakterisierung des Pulsventils, das für das Aufbringen von Galvinoxyl auf verschiedene Substrate im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet worden ist.

4.2.1 Grundprinzip der Methode

Die Pulsventiltechnik zur Deposition von Molekülen auf Oberflächen basiert auf dem Einbringen einer molekülhaltigen Lösung ins Vakuum mittels eines Ventils, das im Pulsbetrieb geöffnet und geschlossen werden kann. Aus diesem Vorgang, der so genannten Pulsinjektion, resultieren mit Molekülen bedeckte Oberflächen, sofern man ein entsprechendes Substrat zuvor in die Präparationskammer eingebracht und unter dem Ventil platziert hat. Im Idealfall verdampft das Lösungsmittel, in welchem sich die zu deponierenden Moleküle befinden, schon während des Präparationsschritts, so dass die Flächenbedeckung des Substrats allein von den Molekülen herrührt, auf deren Adsorption man abgezielt hat. Wie ein dazu notwendiger experimenteller Aufbau aussehen kann, zeigt die Abbildung 4.10, die der Veröffentlichung von H. Tanaka und T. Kawai entstammt, in welcher die beiden erstmalig die von ihnen zur Deposition des DNA-Oligomers pAAAAA auf Cu(111) entwickelte Methode vorgestellt haben [106]. Die gezeigte Anlage besteht aus zwei Vakuumrezipienten, von denen der eine die Präparationskammer, der andere die Analysenkammer darstellt, in welcher sich ein Rastertunnelmikroskop befindet. Beide Teile des Aufbaus sind über ein Ventil voneinander separierbar, so dass die Präparation einer Probe, mit welcher stets ein Druckanstieg bis in den Vorvakuumbereich verbunden ist, stattfinden kann, ohne das Ultrahochvakuum auf der anderen Seite zu beeinträchtigen. Der Abstand von zu präparierendem Substrat zur Düsenöffnung des Pulsventils wird durch die Dimensionierung der Präparationskammer vorgegeben und betrug im Originalaufbau von Tanaka und Kawai 130 mm. In der Anlage, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Verfügung stand, ist diese Distanz mit etwa 75 mm halb so groß. Ansonsten sind die beiden experimentellen Aufbauten einander aber sehr ähnlich. Die Präparationskammer der AG Schleberger in Duisburg ist mit einer magnetisch fühlbaren Transferstange ausgestattet, auf welcher die Probenpräparation erfolgt. Von dort aus wird die zu untersuchende Probe nach Sinken des Drucks in den UHV-Bereich auf einen x , y , z -Manipulator transferiert, der zudem

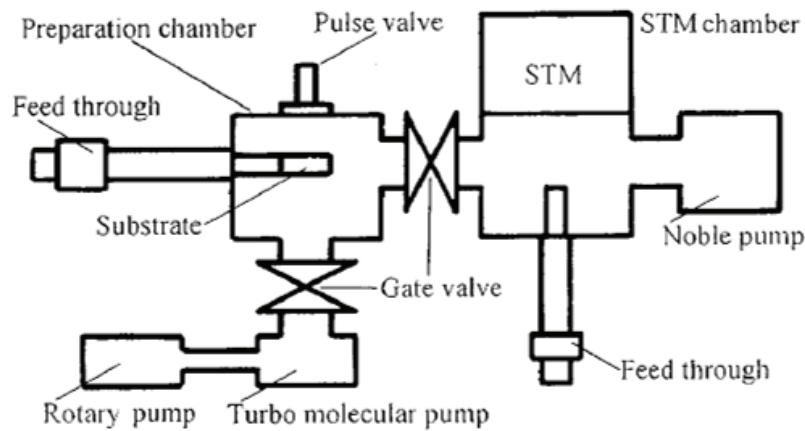


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung eines experimentellen Aufbaus zur Pulsinjektion, entnommen aus [106].

die Änderung des azimuthalen und des Polarwinkels ermöglicht und einer ersten Analysenkammer angehört, in der XPS-, Auger- und LEED-Messungen durchgeführt werden können. Durch ein pneumatisch betriebenes Ventil ist dieser Vakuumrezipient von einem weiteren abtrennbar, in welchem das UHV AFM/STM des Herstellers OMICRON beheimatet ist. Zu rastersondenmikroskopischen Untersuchungen wird die durch Pulsinjektion erzeugte Probe nach Vorfahren des Manipulators auf die maximal in die Anlage reichende Position mittels des zum Rastersondenmikroskop gehörenden Greifers am Wobbelstick entnommen und gegenüber der Rastersondenspitze positioniert. Wie aus der Beschreibung deutlich wird, ist der Weg einer Probe vom Präparations- zum Analysenort lang, weswegen zwischen Pulsinjektion und Messbeginn in der Regel mindestens 30 Minuten vergehen. Hierbei ist ferner zu berücksichtigen, dass es einige Zeit braucht, bis das Ventil zwischen der Präparations- und der ersten Analysenkammer wegen der mit der Pulsinjektion einhergehenden Druckerhöhung geöffnet werden kann (typischerweise 10 Minuten). Hinzu kommt, dass das automatische Annähern der Probe an die Spitze im Rastersondenmikroskop mitunter recht lange dauern kann, wenn man sich beim manuellen Heranfahren nicht nahe genug an die Messsonde herangetraut hat, um eine Zerstörung der Spitze nicht zu riskieren.

4.2.2 Historischer Überblick

Wie bereits im vorausgegangenen Unterabschnitt erwähnt – wurde die Pulsventiltechnik von H. Tanaka und T. Kawai als neue Präparationsart für das Aufbringen von DNA-Molekülen auf einkristallinen Metalloberflächen entwickelt [106]. Dies ereignete sich im Jahr 1996 in Japan. In den folgenden vier Jahren, also bis 2000, blieb es derselben Forschungsgruppe vorbehalten, weitere Systeme mittels dieses noch jungen Verfahrens herzustellen [107–114]. Dabei war das gewählte Substrat stets Cu(111) und die aufgebrachte

Molekülsorte bis auf eine Ausnahme immer DNA. Die von Sugiura *et al.* auf Cu(111) untersuchten Porphyrine bildeten somit die erste andersartige Gruppe organischer Substanzen, die mittels Pulsinjektion auf eine Oberfläche aufgebracht worden waren [114]. Als bald folgte dann die Anwendung der Pulsventiltechnik zum Aufbringen von funktionalisierten Buckminsterfulleren ($C_{60}(CH_3)_5H$) auf frisch gespaltenes Molybdänsulfid (MoS_2) und auf wasserstoffterminiertes, einkristallines Silizium (H-Si(111)) [115] – wiederum in Japan, aber durch eine andere Forschungsgruppe. In der Zeit von 2002 bis 2004 entdeckte man die Benutzung gepulster Ventile für die Deposition von Polymeren auf Oberflächen. Die Wegbereiter für diese Stoffklasse waren wieder Wissenschaftler um Tanaka und Kawai, die Erfinder der Methode. Daher verwundert es nicht, dass auch hier Cu(111) das Substrat der Wahl gewesen ist [116]. Den Übergang zu wasserstoffterminiertem Si(100) als Trägersubstanz für Polymere vollzogen dann Terada *et al.* [117–119], die in anderen Experimenten zudem Kohlenstoffnanoröhren auf eben solche Siliziumoberflächen mittels Pulsinjektion aufbrachten [118–120]. Erst ab etwa 2004, also fast zehn Jahre nach der Entwicklung der Methode, begann man sich auch in den USA und Europa für die Pulsventiltechnik als Präparationsalternative zu interessieren. In Texas wurde ein speziell funktionalisiertes Molekül auf C_{60} -Basis, welches die Experimentatoren aufgrund seiner Form als *nanocar* bezeichnen, auf Au(111) aufgebracht und mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert [121]. Von Zambelli *et al.* wurden ein Molekül aus der Lander-Familie und ein Bis-Porphyrin ausgewählt, um vergleichende STM-Experimente an mittels thermischer Sublimation und Pulsinjektion erzeugten Proben anzustellen [70]. In diesen Messungen wurden im Gegensatz zu den bislang in Japan untersuchten Systemen von Makromolekülen auf Oberflächen bedeutend kleinere organische Moleküle (< 6 nm) deponiert. Ein weiteres Porphyrin, nämlich Cu-tetra-3,5-di-ter butyl-phenyl-Porphyrin (Cu-TBPP) auf Cu(111) war das Untersuchungsobjekt von Grill *et al.* [67]. Ungefähr im selben Zeitraum war es, als eine französische Forschungsgruppe (Bernard *et al.*), die Pulsventilmethode verwendete, um funktionalisierte Cadmiumselenid-Nanokristalle auf HOPG, wasserstoffterminiertem Silizium (H-Si(100)) und wasserstoffterminierten Diamantoberflächen (H-C(100)) mittels XPS zu untersuchen [122–124].

Das Potenzial und eine zu erwartende Relevanz der Pulsventiltechnik für das Forschungsgebiet des molekularen Magnetismus wurden im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit schon früh erkannt und auf mehreren Treffen des DFG-Schwerpunktprogramms „Molekularer Magnetismus“ (SPP 1137) während des Förderungszeitraumes von 2002 bis 2008 in Vorträgen und Posterbeiträgen vorgestellt. In einer im Jahr 2006 erschienenen Veröffentlichung berichten Niermann *et al.* über die erfolgreiche Deposition von Galvinoxyl auf Au(111) mittels der Pulsventiltechnik [125]. Wie dort gezeigte Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen belegen, sind für die Adsorption dieses rein organischen molekularen Magneten auf Gold zwei unterschiedliche Phasen zu beobachten. Die erste Konfiguration wies eine molekulare Dichte von $(1.57 \pm 0.16) \cdot 10^{-10}$ mol/cm² mit typischer Korrugation von 0.8 Å sowie ein rechteckiges Gitter (15 Å \times 7 Å) auf und konnte bei Raumtemperatur und 140 K abgebildet werden. Die andere Konfiguration ließ sich in Messungen mit einem Raumtemperatur-STM erst nachweisen, nachdem die Probe auf 40 K heruntergekühlt worden war. Die dann beobachtete Moleküldichte war mit $(1.37 \pm 0.14) \cdot 10^{-10}$ mol/cm² etwas geringer, wohingegen die durchschnittliche Korrugation anderthalbmal so groß war (1.2 Å). Die ausgebildete

Struktur konnte durch eine schiefwinklige Einheitszelle ($22.5 \text{ \AA} \times 5.4 \text{ \AA}$) beschrieben werden. In beiden Fällen lag die typische Domänengröße im Bereich von 100 nm. Die Bildung einer dichten, wohlgeordneten Monolage aus Galvinoxyl-Molekülradikalen auf einem Goldsubstrat konnte auch in elektrochemischen Messungen der zyklischen Voltametrie (CV) bestätigt werden, und zusätzliche Messungen der elektronenparamagnetischen Resonanz (EPR) zeigten, dass Galvinoxyl auch nach der Deposition auf Gold noch die Eigenschaften eines stabilen, freien Radikals hatte. Allerdings ist hierbei darauf hinzuweisen, dass die Proben für die CV- und EPR-Untersuchungen nicht durch Pulsinjektion erhalten worden waren. Die Präparation erfolgte nicht im Ultrahochvakuum, sondern unter Umgebungsbedingungen durch Betropfen des Goldsubstrats mit beziehungsweise Einlegen desselben in galvinoxylhaltige Ethanollösung. Da die CV-Messungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Aufbringungsarten der molekularen Magnete offenbarten, lässt sich aus den EPR-Messungen folgern, dass auch mit der Pulsventiltechnik kein Verlust der radikalischen Eigenschaften von Galvinoxyl beim Anbinden an das Substrat einhergehen sollte. Zeitgleich zu diesen und den in der vorliegenden Arbeit präsentierten Messungen haben sich Moroni *et al.* mit einem im Vergleich zu dem von Tanaka und Kawai vorgeschlagenen Aufbau (vgl. Abbildung 4.10) erweiterten experimentellen Setup an die Erzeugung unterschiedlich dicker Filme aus Manganacetat ($[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$) auf Lithiumfluorid(100) gemacht [126]. Zwecks schnelleren Verdampfens des Lösungsmittels wurde hinter der fokussierenden Austrittsöffnung des Pulsventils ein 30 cm langes beheizbares Flugrohr angebracht, welches während der Pulsinjektion auf einer Temperatur von 80°C gehalten worden war. Wie die Auswertung von Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen, die im Nichtkontaktmodus erzielt worden waren, ergab, wiesen die resultierenden zusammenhängenden Filme im Quadratmittel eine umso größere Rauigkeit auf, desto dicker sie waren. Zusätzlich erfolgten eine Charakterisierung der elektronischen, magnetischen und magnetooptischen Eigenschaften der in den Filmen angeordneten Mangancluster mittels XPS, SQUID und Transmissionsmessungen. Weder konnten Lösungsmittelreste im Film gefunden noch – im Vergleich zum Feststoff – eine Veränderung der Valenzzustände der Manganionen verzeichnet werden. Ferner blieben auch die magnetischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials nach der Deposition mit dem Pulsventil erhalten, womit das Potenzial durch Pulsinjektion erzeugter Filme aus Einzelmolekül-Magneten für magnetooptische Anwendungen nachgewiesen wurde. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde unter anderem die Deposition von Galvinoxyl mittels des Verfahrens der Pulsinjektion auf (100)-Oberflächen eines unter Umgebungsbedingungen gespaltenen Kaliumbromidkristalls rastersondenmikroskopisch untersucht (s. Kapitel 7). Da es sich bei den molekularen Magneten somit um dieselbe Substanz handelte, die Niermann *et al.* gewählt hatten, und als Substrat – wie auch bei Moroni *et al.* – die (100)-Oberfläche eines Alkalihalogenidkristalls diente, sind die in den Referenzen [125] und [126] publizierten Ergebnisse von besonderem Interesse für die durchgeführten Messungen.

Was hier soeben in ausführlicher Form dargelegt worden ist, ist noch einmal etwas knapper in der Tabelle 4.1 zusammengestellt, wo (ohne Garantie auf Vollständigkeit) mittels Pulsinjektion präparierte Systeme in chronologischer Reihenfolge aufgelistet worden sind. Für weitere Informationen bezüglich der Untersuchungsmethoden oder Ähnlichem sei der interessierte Leser auf die angegebenen Referenzen verwiesen.

Tabelle 4.1: Chronologische Auflistung von Anwendungen der Pulsventiltechnik – von ihrer Entwicklung 1997 in Japan bis zur Fertigstellung der vorliegenden Dissertation im Jahr 2008.

Erscheinungsjahr der Veröffentlichungen	durch Pulsinjektion hergestellte Systeme	Referenzen zum weiteren Nachlesen
1997	erstmalig DNA-Moleküle auf Cu(111)	[106]
1999/2000	DNA-Moleküle auf Cu(111)	[107–113]
1999	Porphyrine auf Cu(111)	[114]
2001	funktionalisierte C ₆₀ -Moleküle auf MoS ₂ und H-Si(111)	[115]
2002 – 2004	Polymere auf Cu(111) und H-Si(100)	[116], [117–119]
2003/2004	Kohlenstoffnanoröhren auf H-Si(100)	[118–120]
2004 – 2006	verschiedene organische Moleküle auf Metalloberflächen	[121], [70], [67]
2004 – 2007	funktionalisierte CdSe-Nanokristalle auf HOPG, H-Si(100) und H-C(100)	[122–124]
ab 2006	molekulare Magnete auf diversen Oberflächen	[125], [126], diese Dissertation

4.2.3 Vorzüge gegenüber anderen Techniken

An dieser Stelle geht es darum, die Pulsventiltechnik mit anderen Methoden zu vergleichen und aufzuzeigen, was sie zum Mittel der Wahl macht, um molekulare Magnete auf Oberflächen aufzubringen. Durchsucht man die in der Tabelle 4.1 angegebenen Referenzen nach Beweggründen, aus denen im jeweiligen Fall die Pulsinjektion gewählt wurde, so stellt man bis auf wenige Ausnahmen, in denen keine Motivation für die Wahl der Präparationsmethode genannt wird, fest, dass es stets die Fragmentation von Molekülen durch thermische oder anderweitige Zersetzung während der Deposition auf Oberflächen zu verhindern gilt. Dieses Ziel wird mit der Pulsventiltechnik für alle mittels dieses Verfahrens bislang aufgebrachten Moleküle erreicht. Sowohl kurze wie auch lange DNA-Stränge [106–113], leitende Polymere [116–119], Kohlenstoffnanoröhren [118–120] und Cadmiumselenid-Nanokristalle [122–124] als auch eine Vielzahl weiterer Moleküle [67, 70, 114, 115, 121, 125, 126] lassen sich mit einem Pulsventil intakt auf Oberflächen deponieren, ohne ihre chemische Struktur dabei – etwa durch den Verlust eines oder mehrerer Liganden – zu verändern. Bernard *et al.* sowie Zambelli *et al.* haben in Experimenten mit CdSe-Kristallen und einem Bis-Porphyrin einen direkten Vergleich von Filamentmethode und Pulsventiltechnik durchgeführt, wobei das Duell beide Male zugunsten der Pulsinjektion entschieden werden konnte [70, 122]. Ebenso war die Pulsinjektion eines anderen Porphyrins konkurrenzfähig mit dem konventionellen Verdampfen derselben Substanz aus einer Knudsenzelle [67]. Für Plasmid-DNA konnten Kanno *et al.* zudem nachweisen, dass auf einem Cu(111)-Substrat aufgebrachte Moleküle nach der Pulsinjektion immer noch die Makrostruktur besitzen, die sie auch in wässriger Lösung innehaben [111].

Beim Aufbringen von DNA-Molekülen ist es außerdem wichtig, eine Aggregation zu größeren Partikeln zu vermeiden, wenn man Einzel- oder Doppelstränge hochauflösend abbilden und gegebenenfalls sogar manipulieren möchte. Konventionelle Methoden wie das Auftropfen einer DNA-haltigen Lösung auf ein Substrat mit nachfolgender Trocknung an Luft oder auch elektrochemische Deposition können dies nach Auffassung von Tanaka und Kawai nicht gewährleisten, sehr wohl aber die Pulsinjektion. Hierbei bleibt die unerwünschte Zusammenlagerung mehrerer Moleküle im Augenblick des Auftreffens auf dem Substrat zwar aus, aber es kommt bei Raumtemperatur nachfolgend zu einer Clusterbildung, weil die deponierten Moleküle bis zum Verlust ihrer Translationsenergie mobil sind und über die Oberfläche diffundieren [106]. Die Aggregatbildung beim konventionellen Verdampfen, der Langmuir-Blodgett-Technik und der Bildung selbstangeordneter Monolagen wird auch bei der Untersuchung von Polymeren auf Oberflächen als Problem diskutiert [116], da sie dem Informationsgewinn über die Flexibilität einer einzelnen Polymerkette entgegensteht. Ein isoliertes Polymer, dessen optische und elektrische Eigenschaften zuvor genau bekannt sein müssen, kann die Grundlage für Bauelemente aus Einzelmolekülen sein und muss daher akkurat an einer günstigen Stelle eines geeigneten Substrats platziert werden können. Terada *et al.* sprechen der Pulsventiltechnik diesbezüglich großes Anwendungspotenzial zu [117, 119], da sie selbst für Polymere, die eine hohe kohäsive Energie haben und daher in Lösung zur Selbstaggregation neigen, die Deposition als separate Spezies mittels Pulsinjektion beobachten konnten. Dies wird auf das schnelle Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum zurückgeführt.

Ein weiterer Vorzug besteht darin, dass die Präparation mittels eines gepulsten Ventils im Ultrahochvakuum – und damit unter den wohl bestdefinierten Bedingungen überhaupt – erfolgen kann, was die Sauberkeit und Integrität der Probenoberfläche vor sowie nach dem Besprühen mit Molekülen sicherstellt. Da im Gegensatz zu herkömmlichen Nassverfahren wie dem Betropfen oder Einweichen eines Substrats oder der Elektrodeposition kein längerer Kontakt der zu präparierenden Oberfläche mit der molekülhaltigen Lösung stattfindet, sind unerwünschte Kontaminationen ausgeschlossen, sofern man hochreine Lösungsmittel verwendet [122–124]. Laut Tanaka und Kawai behalten Cu(111)-Substrate nach der Pulsinjektion wässriger Lösung mit darin enthaltener DNA ihre atomare Glattheit bei und weisen somit keine Veränderung der Morphologie auf [106]. Diese Aussage muss man allerdings kritisch sehen, da es sich bei DNA um biologische Makromoleküle handelt, zu deren vollständiger Abbildung mittels STM oder AFM recht große Messbereiche notwendig sind. Die simultane atomare Auflösung des unterliegenden Substrats ist dann natürlich ausgeschlossen. Dass es in der Tat in vielen Fällen nicht so ist, dass das Lösungsmittel instantan verdampft und sich nicht auf dem Substrat abscheidet, zeigen Experimente von Terada *et al.*, in denen wasserstoffterminiertes Silizium (H–Si(100)) mit verschiedenen reinen Lösungsmitteln (Hexan, Chloroform, Dimethylsulfoxid (DMSO) und Wasser) versetzt und mittels Rastertunnelmikroskopie bei tiefen Temperaturen analysiert worden ist. Erst nach dem Heizen der mit Hexan und Chloroform besprühten Proben auf 670 K konnte die Bedeckung der Oberflächen mit Lösungsmittelmolekülen weitgehend entfernt und das unterliegende Substrat sichtbar gemacht werden, während die thermische Nachbehandlung mit bis zu 750 K im Fall von DMSO und Wasser keinen gewünschten Erfolg hatte [118,120]. Anders verhält es sich für Pentan auf demselben Substrat, welches nach Pulsinjektion zu keinerlei Kontamination führt [123]. Insbesondere bei der Deposition kleinerer Moleküle auf Oberflächen mittels eines Pulsventils sollte man sich daher des Risikos einer unerwünschten Kodeposition von Lösungsmittelmolekülen bewusst sein und die Wahl des Lösungsmittels, wenn möglich, dem Substrat anpassen oder die präparierte Probe nachfolgend heizen. Während letzteres für große Adsorbate wie Polymere infolge ihres hohen Molekulargewichts dazu führt, dass die Lösungsmittelmoleküle von der Oberfläche verschwinden, während die Polymere bleiben [119], kann sich dies für kleinere, leichte Moleküle als problematisch gestalten. Hier ist durch thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) die Temperatur zu ermitteln, auf welche das präparierte Substrat geheizt werden kann, ohne eine Desorption der deponierten Moleküle nach sich zu ziehen [67].

Die Bedeckung einer Oberfläche mit Molekülen nach Anwendung der Pulsventiltechnik kann nach den Referenzen [117] und [118] gemäß der Gleichung 4.1 bestimmt werden:

$$\rho = \frac{\alpha N_A}{2\pi L^2} \frac{w}{M} \quad , \quad (4.1)$$

wobei sich das Gewicht w der injizierten Lösung als Produkt aus injiziertem Volumen V und Gewichtskonzentration ϕ der Lösung berechnen lässt. Der erste Bruch stellt einen unter gleichbleibenden experimentellen Bedingungen konstanten Faktor dar, der durch die Avogadrozahl N_A , den Abstand L zwischen Düsenöffnung des Pulsventils und Probenoberfläche

und eine Konstante α beschrieben wird. Letztere hängt von verschiedenen Faktoren ab, die den Fluss charakterisieren, wie zum Beispiel der Winkelverteilung der Strahlströmung und dem Massenverlust beim Austritt durch Absorption an den Düsenwänden. Unter der einfachen Annahme $\alpha = 1$, die zulässig ist, wenn der Sprühnebel-Fluss homogen, isotrop und hemisphärisch ist, folgt:

$$\rho = \frac{N_A}{2\pi L^2} \frac{V\phi}{M} . \quad (4.2)$$

Der zweite Bruch beschreibt hier wie auch in vorigen Gleichung die Lösung, in der zu deponierende Moleküle mit dem Molekulargewicht M in der Konzentration ϕ gelöst sind. Bei nicht variabler Distanz L wird die Anzahl N der Moleküle, die eine bestimmte Fläche A des Substrates einnehmen, allein durch das injizierte Volumen V und die Konzentration ϕ bestimmt. Dabei verhält sich $\rho = N/A$ proportional zu diesen beiden physikalischen Größen und ist daher durch Variation einer oder beider kontrolliert einstellbar.

Mittels eines gepulsten Ventils deponierte Moleküle wurden auch hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei handelte es sich nicht nur um die beiden gegen Ende des vorangehenden Unterabschnitts diskutierten Systeme molekularer Magnete auf Oberflächen. Durch Pulsinjektion erzeugte Filme von funktionalisierten C_{60} -Molekülen auf Molybdänsulfid (MoS_2) und wasserstoffterminiertem Silizium ($H-Si(111)$) haben Shimada *et al.* mittels der Beugung schneller Elektronen (RHEED) und UV-Photoemissionspektroskopie (UPS) untersucht. Es ergab sich in allen Fällen eine Übereinstimmung mit Resultaten, die für epitaktisch aus einem Molekularstrahl gewachsene Systeme dokumentiert sind [115]. Die Rastertunnelspektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren, durchgeführt von Terada und Mitarbeitern, zeigte, dass die elektronische Struktur solcher Moleküle unter dem Einfluss eines unterliegenden Substrats nicht sonderlich beeinflusst wird, weswegen die Pulsventiltechnik in der entsprechenden Veröffentlichung als generell hilfreich für die Untersuchung elektronischer Strukturen von Molekülen bewertet wird [120]. Zum selben Schluss kommen auch Bernard *et al.* in ihren Experimenten an $CdSe$ -Nanokristallen, und sie gehen noch einen Schritt weiter als Shimada *et al.* und Terada *et al.*, indem sie die Perspektiven, die die Pulsventiltechnik auch für die Erforschung chemischer, optischer, mechanischer und diffusiver Eigenschaften eröffnet, benennen [122, 123].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass es sich bei der Pulsventiltechnik um eine Präparationsmethode handelt, die die Probenherstellung im Ultrahochvakuum erlaubt, womit ein hohes Maß an Reinheit verbunden ist. Sie ist universell einsetzbar, wie die Vielfältigkeit der untersuchten Systeme zeigt, und bedarf keiner aufwändigen chemischen Vorbereitungen. Da man lediglich ein kleines gepulstes Ventil und eine entsprechende Steuerelektronik braucht, um Oberflächen auf diese Art und Weise herzustellen, ist die Erweiterung einer bestehenden Vakuumanlage um diese Probenpräparationsart in der Regel möglich, wenn ein entsprechender Flansch an einer Schleusen- oder Präparationskammer frei ist. Die Technik zeichnet sich ferner dadurch aus, dass selbst für Makromoleküle wie DNA keine Fragmentation zu verzeichnen ist, während gleichzeitig die Aggregation selbst kleiner

Moleküle ausbleibt. Die Bedeckung der Oberfläche mit Molekülen ist über die Gewichtskonzentration der injizierten Lösung und das infolge der gewählten Öffnungszeit ins Vakuum eingebrachte Volumen einstellbar. Da Moleküle, die mittels Pulsinjektion auf Oberflächen aufgebracht worden sind, ihre elektronischen Eigenschaften beibehalten haben, ist dies auch für magnetische Charakteristika zu erwarten, so dass die Pulsventiltechnik als eine konkurrenzfähige und leistungsstarke Depositionsmethode für Anwendungen im Bereich des molekularen Magnetismus angesehen werden kann. Magnetische und magnetooptische Messungen an Manganacetat-Clustern, die mittels Pulsinjektion auf Oberflächen aufgebracht worden sind, haben diese Vermutung bereits bestätigt und lassen auf weitere Erfolge hoffen.

4.2.4 Charakterisierung des für die Moleküldeposition verwendeten Ventils

Das für die Experimente zur Deposition von Molekülen auf Oberflächen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Ventil (Pulse Valve Series 9, Parker Hannifin Corporation) stammt aus den USA und ist eigentlich für Pulsspektroskopie gedacht. Das Innenleben ist den beiden Explosionszeichnungen der Abbildung 4.11 zu entnehmen, während die Photographie rechts das Aussehen eines solchen Ventils zeigt. Der Ventilflansch, in dessen Boden sich die Düsenöffnung mit einem Durchmesser von etwa 0.8 mm befindet, ist aus Edelstahl gefertigt und wird mit dem Spulenkörper verschraubt, wobei vom Hersteller angepasste Distanzringe für den richtigen Sitz und ein O-Ring aus KalrezTM für Dichtheit sorgen. Die Düsenöffnung wird unter dem Druck einer starren Hauptfeder von einer Spindelspitze aus Teflon verschlossen. Diese beiden Teile befinden sich in einem Magnetanker, welcher sich beim Anlegen eines elektrischen Pulses an die zylinderförmige Magnetspule hebt, so dass die Düsenöffnung freigegeben wird und ein Gas oder eine Flüssigkeit hindurchströmen können. Nach Ablauf der Öffnungszeit bewegt sich der Anker unter der Spannkraft der Hauptfeder schlagartig nach unten. Dabei verhindert eine weiche Pufferfeder, dass dieser auf den Edelstahlboden des Ventilflansches schlägt und die Spindelspitze in der Düsenöffnung festgeklemmt wird. Die Ansteuerung der Magnetspule erfolgt durch eine zugehörige Elektronik (Iota OneTM, Parker Hannifin Corporation), welche die Wahl von Öffnungszeiten (ON TIME) für das Pulsventil zwischen 5 Mikrosekunden und 9999 Minuten gestattet. Bei der Einstellung der Pausenzeit (OFF TIME) zwischen zwei Öffnungspulsen ist darauf zu achten, dass diese mindestens so groß ist wie die Pulsdauer. Durch Betätigung des Auslöseknopfes (START) nach Festlegung von ON und OFF TIME werden – je nach Vorauswahl (ONE SHOT oder CYCLE) – einer oder mehrere Spannungspulse auf die Magnetspule abgegeben. Der Abbruch eines Pulses oder die Unterbrechung einer Pulsserie erfolgen mit dem STOP-Knopf, dessen Drücken das Programm zudem veranlasst, alle Einstellungen auszulesen. Für die in dieser Arbeit präsentierten Experimente wurde ausschließlich der Einzelpulsbetrieb genutzt.

Vor dem Einsatz zur Deposition von molekularen Magneten auf Oberflächen wurde das Pulsventil ausgiebig hinsichtlich seines Durchlassverhaltens charakterisiert. Die Ergebnisse dieser Eichmessungen veranschaulichen die Abbildungen 4.12 bis 4.14, welche graphische Auftragungen von injiziertem Volumen V gegen die Öffnungszeit t des Ventils darstellen. In einer ersten Messreihe (vgl. Abbildung 4.12) wurde für drei verschiedene Lösungsmitel (technisches Isopropanol: blaue Messpunkte und blaue Gerade, analysenreines Ethanol:

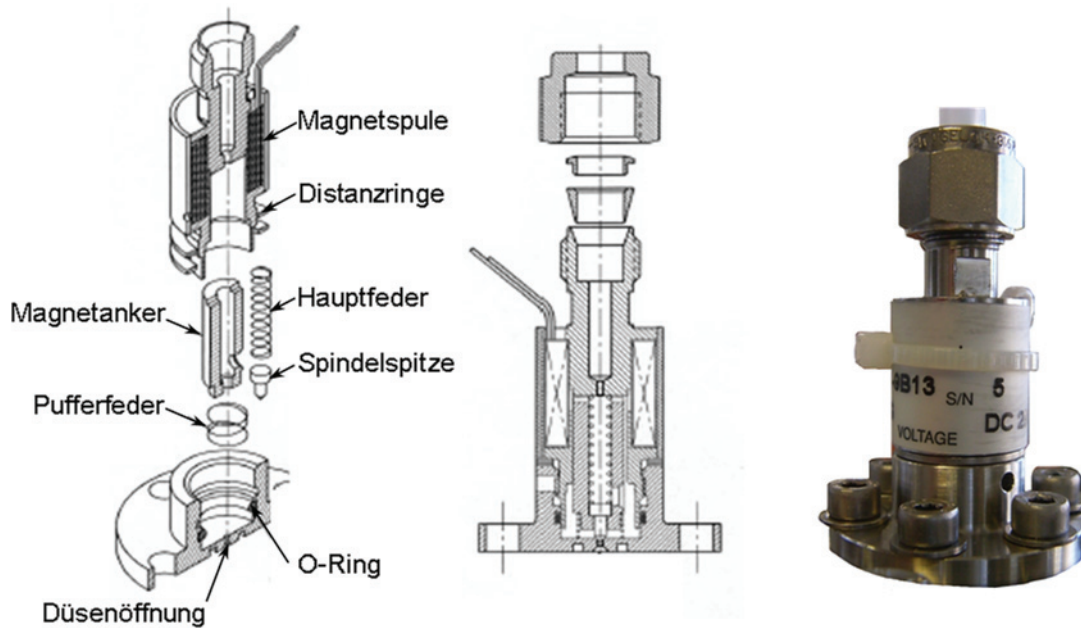


Abbildung 4.11: Explosionszeichnungen und Photographie eines Pulsventils der Serie 9 des Herstellers Parker Hannifin Corporation.

rote Messpunkte und rote Gerade, Milli-Q-Wasser: grüne Messpunkte und grüne Gerade) aus der Abnahme des Füllstandes ermittelt, wieviel Flüssigkeit bei der jeweils gewählten Öffnungszeit die Düsenöffnung passiert, wenn auf beiden Seiten der Öffnung Atmosphärendruck herrscht. Die eingetragenen Messpunkte entsprechen dem arithmetischen Mittel aus unabhängig voneinander erhaltenen Messwerten und lassen sich in allen drei Fällen sehr gut durch eine Ausgleichsgerade durch den Koordinatenursprung beschreiben. Die eingezeichneten Fehlerbalken spiegeln den Größtfehler für das injizierte Volumen V wider, für dessen Berechnung allein das Ablesen des Füllstandes als fehlerbehaftet angenommen worden ist. Mit einer hierfür abgeschätzten Ablesungenauigkeit von einem Millimeter ergibt sich für alle Messungen ein maximaler Fehler im Volumen von $\pm 12.6 \mu\text{l}$. Man sieht, dass die beiden Alkohole die Düsenöffnung bei gleicher Öffnungszeit besser oder leichter durchströmen als Milli-Q-Wasser. Auf eine Millisekunde bezogen sind dies – mit einer jeweiligen Ungenauigkeit von $\pm 0.01 \mu\text{l} - 0.31 \mu\text{l}$ Isopropanol, $0.26 \mu\text{l}$ Ethanol und $0.24 \mu\text{l}$ Milli-Q-Wasser, was einem Verhältnis von $1.29 : 1.08 : 1$ entspricht, wenn man den Wert für das Wasser als Basis wählt.

Ähnliches beobachtet man auch, wenn die Austrittsseite des Pulsventils mittels einer Drehschieberpumpe unter leichten Unterdruck (zwischen $1 \cdot 10^{-1}$ mbar und $4 \cdot 10^{-2}$ mbar) gesetzt wird (vgl. Abbildung 4.13). Die sich einstellende Sogwirkung des Vorvakuums führt dazu, dass im Vergleich zu den Messungen ohne Druckunterschied fast 20-mal kleinere Öffnungszeiten gewählt werden können, um ein gleichgroßes Lösungsmittelvolumen durch die Düsenöffnung zu bekommen. Daher passieren unter diesen experimentellen Bedingungen

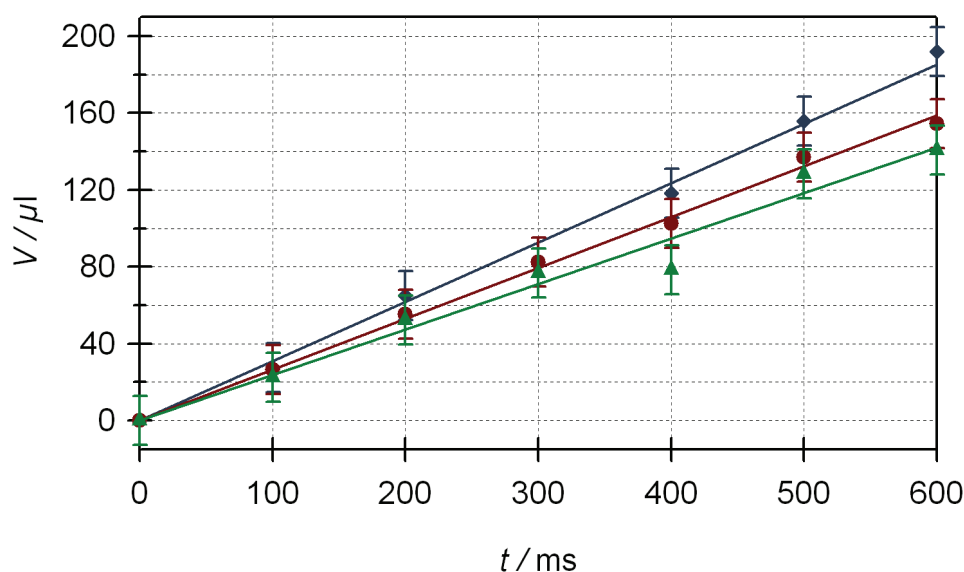


Abbildung 4.12: Graphische Auftragung von mittels des im Text beschriebenen Pulsventils injiziertem Volumen gegen die Öffnungszeit für drei verschiedene Lösungsmittel ohne Druckunterschied zwischen Ein- und Austrittsseite (beidseitig Atmosphärendruck). Blaue Messpunkte und blaue Gerade: technisches Isopropanol, rote Messpunkte und rote Gerade: analysenreines Ethanol, grüne Messpunkte und grüne Gerade: Milli-Q-Wasser.

$(5.26 \pm 0.06) \mu\text{l}$ Isopropanol, $(5.02 \pm 0.13) \mu\text{l}$ Ethanol und $(4.78 \pm 0.09) \mu\text{l}$ Milli-Q-Wasser pro Millisekunde die Austrittsöffnung des Ventils. Während sich dies kaum auf das Verhältnis von in gleicher Zeit geströmter Menge Ethanol : Wasser (jetzt: 1.05 : 1, vorher: 1.08 : 1) niederschlägt, fällt der Umrechnungsfaktor für Isopropanol mit 1.10 im Vergleich zu 1.29 vorher kleiner aus.

Fragt man sich, welche physikalische Eigenschaft des Lösungsmittels wohl sein Durchlassverhalten durch die Ventilöffnung bestimmen mag, denkt man zunächst einmal vielleicht an die dynamische Viskosität, welche ein Maß für die Zähflüssigkeit eines Fluids ist. Dabei gilt: Je größer die Viskosität, desto dickflüssiger (weniger fließfähig) ist das Fluid, und umgekehrt. Ein Vergleich tabellierter dynamischer Viskositäten von Wasser (0.8 mPas), Ethanol (1.0 mPas) und Isopropanol (1.8 mPas) bei 30°C zeigt, dass sich diese wie 1 : 1.25 : 1.8 verhalten, wenn man den Wert für Wasser als Bezugsgröße nimmt. Demnach ist Wasser um einiges fließfähiger als Ethanol, und Isopropanol mit Abstand das dickflüssigste der drei Lösungsmittel. Die Erkenntnis steht im genauen Widerspruch zu den aus den Experimenten zum Durchlassverhalten gewonnenen Ergebnissen, weswegen es nicht die dynamische Viskosität sein kann, die hierbei einen entscheidenden Einfluss spielt. Nun ist der Durchmesser der Düsenöffnung mit etwa 0.8 mm recht klein, so dass das Auftreten von Kapillarkräften in Betracht gezogen werden muss. Hiermit eng verknüpft ist der Begriff der Oberflächenspannung. Diese ist für Wasser bei einer bestimmten Temperatur mehr als dreimal größer als für viele Alkohole und beträgt beispielsweise bei 20°C 72.72 mN/m

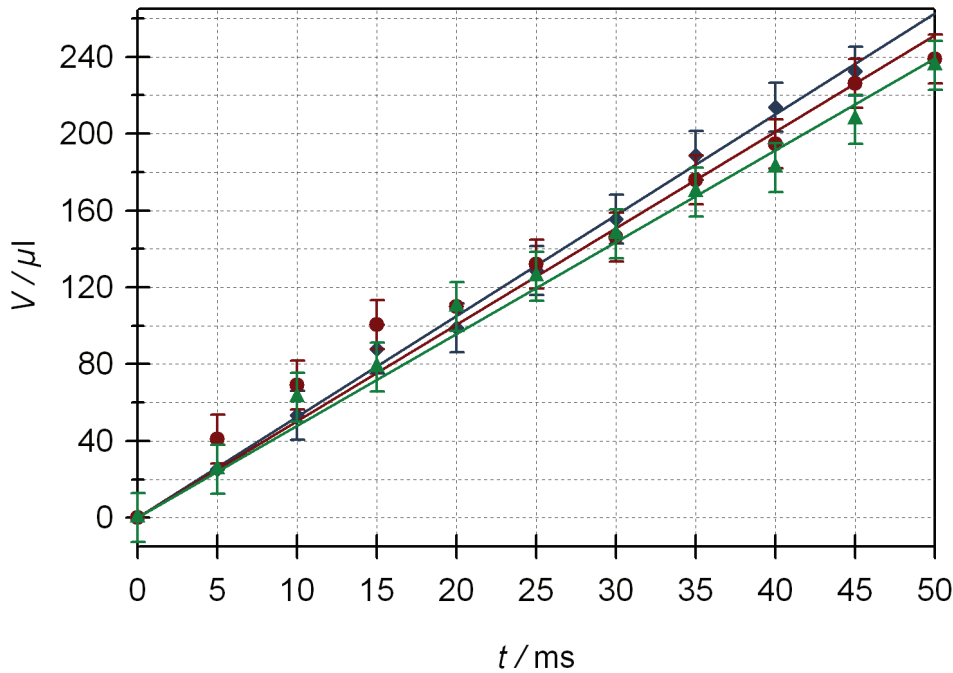


Abbildung 4.13: Graphische Auftragung von mittels des im Text beschriebenen Pulsventils injiziertem Volumen gegen die Öffnungszeit für drei verschiedene Lösungsmittel mit Druckunterschied zwischen Ein- und Austrittsseite (Atmosphärendruck – Vorvakuum). Blaue Messpunkte und blaue Gerade: technisches Isopropanol, rote Messpunkte und rote Gerade: analytisches Ethanol, grüne Messpunkte und grüne Gerade: Milli-Q-Wasser.

gegenüber 22.55 mN/m für Ethanol. Infolge stärkerer adhäsiver Wechselwirkung mit den Ventilwänden sträubt sich Milli-Q-Wasser daher mehr, durch die Düsenöffnung auszutreten als Isopropanol und Ethanol. Dies ist konsistent mit den experimentellen Beobachtungen zum Durchlassverhalten des verwendeten Pulsventils für die drei gewählten Lösungsmittel.

Erniedrigt man den Druck jenseits der Düsenöffnung weiter, indem man die Pumpleistung durch Dazuschalten einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von ungefähr 60 Litern Stickstoff pro Sekunde erhöht, stellt man im Vergleich zu den Messung bei der geringeren Druckdifferenz keinen signifikanten Unterschied des innerhalb einer vorgegebenen Öffnungszeit injizierten Volumens fest. Dies wird in der Abbildung 4.14 exemplarisch für Isopropanol veranschaulicht. Die blaue Gerade entspricht der gleichfarbigen aus der Abbildung 4.12 im Bereich von 0 bis 50 ms und die rote der blauen aus der Abbildung 4.13, während die grüne Gerade das Ergebnis der aktuellen Messung repräsentiert. Letztere besitzt eine Steigung von $(5.19 \pm 0.11) \mu\text{l}$ und liegt daher fast deckungsgleich auf der roten Geraden. Das liegt daran, dass unter den gegebenen Druckverhältnissen bereits Molekularströmung vorliegt, während dies bei Fehlen eines Druckunterschiedes zwischen Ein- und Austrittsseite der Düsenöffnung nicht der Fall ist. Dann überwiegt der viskose Charakter den Gasfluss.

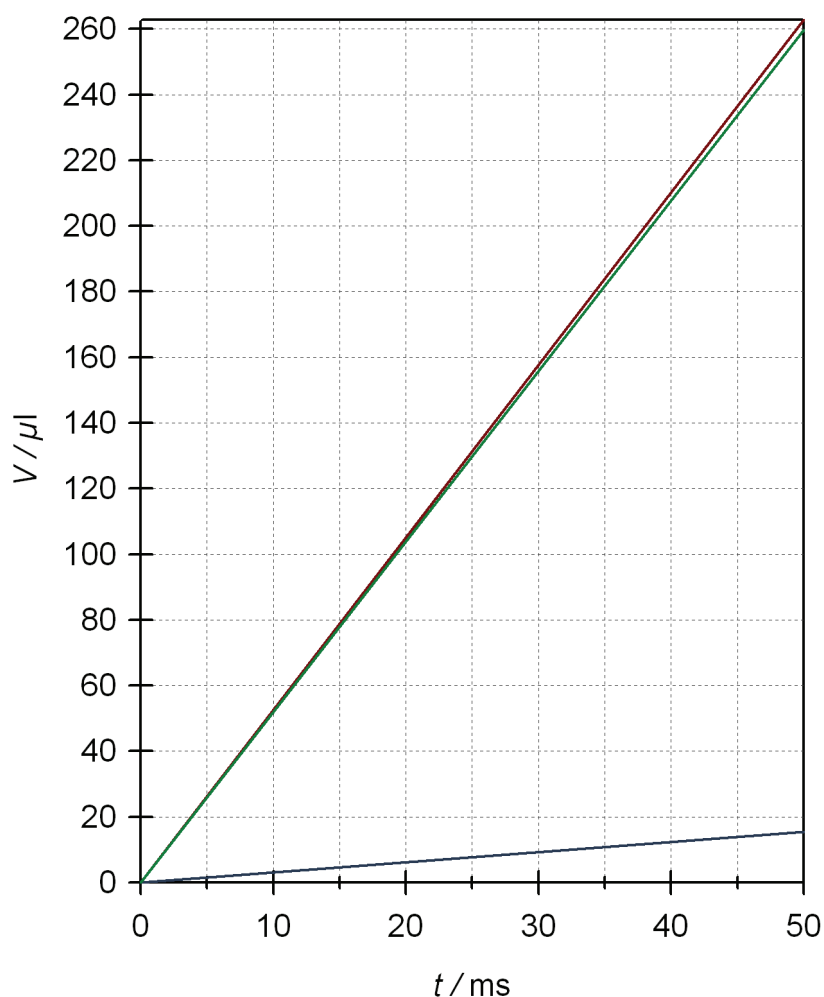


Abbildung 4.14: Graphische Auftragung von mittels des im Text beschriebenen Pulsventils injiziertem Volumen technischen Isopropanols gegen die Öffnungszeit für verschiedene Druckunterschiede zwischen Ein- und Austrittsseite. Blaue Gerade: beidseitig Atmosphärendruck, rote Gerade: Atmosphärendruck – Vorvakuum, grüne Gerade: Atmosphärendruck – Ultrahochvakuum.

Die durchgeführte Eichung des Ventils trifft – was hier nicht gezeigt wird – auch für Lösungen zu, in denen Galvinoxyl in unterschiedlicher Konzentration in analysenreinem Ethanol vorliegt, so dass man sich als Faustregel merken kann, dass ein gepulstes Ventil mit einem Düsendurchmesser von etwa 0.8 mm pro Millisekunde um die fünf Mikroliter Flüssigkeit in das angrenzende Vakuum injiziert.

Kapitel 5

Charakterisierung der verwendeten Moleküle, Substrate und Lösungsmittel

In diesem Kapitel werden die molekularen Magnete, welche mittels der Pulsventiltechnik oder durch das Auftropfen mit nachfolgendem Trocknen an Luft auf einer Oberfläche deponiert wurden, vorgestellt. Die Charakterisierung der Substrate beschränkt sich auf die Materialien, die bei den in dieser Arbeit vorgestellten Proben als Trägersubstanz fungiert haben. Anhand von Rastersondenmikroskopie-Aufnahmen als ungeeignet bewertete Substrate bleiben hier daher unerwähnt. Da die benutzten Lösungsmittel Flüssigchemikalien aus dem Laboralltag darstellen, wird ihre Beschreibung eher kurz gehalten.

5.1 Die Moleküle

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Galvinoxyl, $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ und Ti_4 auf verschiedene Substrate aufgebracht und dadurch hervorgerufene Oberflächenmodifikationen rastersondenmikroskopisch erfasst. Da es sich bei Ti_4 nicht um einen molekularen Magneten im eigentlichen Sinne, sondern lediglich um eine Vorstufe davon handelt, und dieses Molekül nur in vorbereitenden Experimenten zum Einsatz kam, in denen es unter anderem darum ging, geeignete Abbildungsmodi für molekulare Magnete auf Oberflächen zu finden, wird in diesem Abschnitt auf die Beschreibung dieser Substanz verzichtet. Eine Abbildung von Ti_4 sowie weitere Informationen zum Molekül finden sich beispielsweise in der Referenz [23].

5.1.1 Galvinoxyl

Hinter dem Trivialnamen Galvinoxyl verbirgt sich das stabile, freie organische Coppinger-Radikal mit dem Eielektronenspin $S = 1/2$ und der Summenformel $\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{O}_2$, dessen systematischer Name 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(3,5-di-*tert*-butyl-4-oxocyclohexa-2,5-dienylidenmethyl)-phenoxyl lautet. Die Namensgebung geht auf Galvin M. Coppinger zurück, der die tiefblaue kristalline Substanz erstmalig Ende der fünfziger Jahre synthetisiert hat [127]. Galvinoxyl ist seit langem kommerziell erhältlich, was wohl in der Verwendung als Standard für elektronenparamagnetische Resonanzmessungen und im Einsatz als Radikalfänger in vielen chemischen Reaktionen begründet liegt [128, 129]. Die Bezugsquelle für das im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzte Galvinoxyl war die Firma Alfa Aesar (Karlsruhe, Deutschland). Im Gegensatz zu den ausführlich erforschten magnetischen Kenngrößen sind von den gängigen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die ein Molekül charakterisieren, für Galvinoxyl nur wenige bekannt. Hierzu gehören das Molekulargewicht und die

Schmelztemperatur. Ersteres beträgt etwa 422 g pro Mol, während die Angaben für die Schmelztemperatur je nach Referenz zwischen 151.5 und 157.5°C schwanken [127,128,130] und in Datenblättern oft noch etwas höher (bis zu 160°C) angegeben werden. Äußerst bezeichnend für das Coppinger-Radikal ist die hohe Beständigkeit gegenüber Sauerstoff, weswegen der Feststoff selbst nach mehreren Monaten noch in unveränderter Form vorliegt. Da der radikalische Charakter von Galvinoxyl in Lösung langsam abnimmt [127], wurden für die Experimente stets frische Mischungen des Radikals in Ethanol angesetzt. Die Struktur von Galvinoxyl bestimmt die Stabilität des Radikals und wird von der Konfigurationsformel (s. Abbildung 5.1 links), obschon es sich hierbei um eine lediglich zweidimensionale Moleküldarstellung handelt, beinahe richtig wiedergegeben. Was in dieser Ansicht aufgrund der Projektion in die Ebene nicht korrekt dargestellt werden kann, ist die Tatsache, dass die beiden über die CH-Gruppe in der Mitte verbrückten Phenylringe um 12° gegeneinander verdreht sind [131], womit ein geringer Verlust der Planarität des Radikals einhergeht. Berücksichtigt man, dass die Abkürzung *t*-Bu für eine sperrige *tert*-Butyl-Gruppe, bestehend aus einem Kohlenstoffatom mit drei CH₃-Gruppen, steht – wie es auch der Abbildung 5.1 rechts, in der der Übersichtlichkeit halber alle Wasserstoffatome weggelassen worden sind, zu entnehmen ist – so stellt man fest, dass die beiden Sauerstoffatome von je vier solcher Methylgruppen umgeben werden. Diese sterische Abschirmung verhindert den Zusammenschluss zweier Moleküle zu einem Galvinoxyl-Dimer durch Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen zwei freien Elektronen [132].

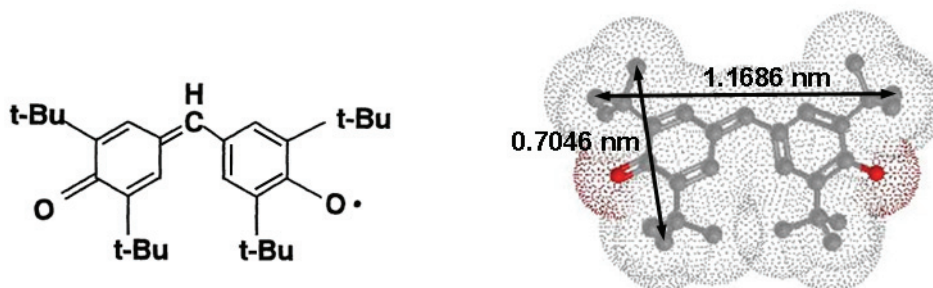


Abbildung 5.1: Konfigurationsformel für Galvinoxyl und dreidimensionale Darstellung des Radikals inklusive van der Waals-Oberfläche (gepunktet) und zwei intramolekularen Abständen zur Abschätzung der Molekülgröße, entnommen aus [133,134].

Im Molekulkristall organisieren sich die beinahe planaren Galvinoxyl-Radikale in parallelen Ebenen, die die *c*-Achse in äquidistantem Abstand schneiden (s. Abbildung 5.2), so dass der Kristall monokline Symmetrie (*C*2/*c*) mit den Gitterkonstanten $a = 23.733(4)$ Å, $b = 10.843(2)$ Å, $c = 10.666(2)$ Å und dem Winkel $\beta = 106.64(2)^\circ$ aufweist [135]. Einer Einheitszelle gehören formal $Z = 4$ Molekülradikale an. Diese Anordnung bestimmt auch den – für organische Radikale eher ungewöhnlichen [133] – ferromagnetischen Charakter

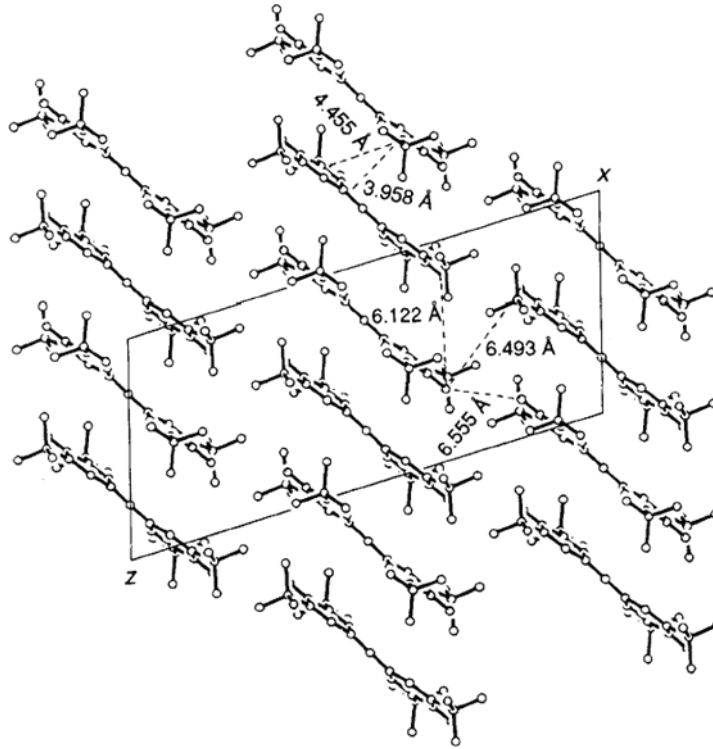


Abbildung 5.2: Anordnung von Galvinoxyl-Radikalen im Molekulkristall mit einigen intermolekularen Abständen, entnommen aus [135].

von Galvinoxyl oberhalb von $T_c = 85$ K, wofür experimentell eine Kopplungskonstante von $2J_{\text{eff}} = 1.5 \pm 0.7$ meV ermittelt werden konnte [136], wohingegen J_{eff} für $T < T_c$ aufgrund starker antiferromagnetischer Wechselwirkungen in der Tieftemperaturphase negativ ist [137]. Bei T_c erfährt kristallines Galvinoxyl einen Phasenübergang erster Ordnung, so dass die magnetische Suszeptibilität χ_m im Temperaturbereich zwischen 1.8 und 300 K einen anomalen Verlauf nimmt [130]. Wird die Temperatur ausgehend von 300 K verringert, nimmt χ_m , dem Curie-Weiss-Gesetz $\chi_m = C/(T - \theta)$ folgend, bis T_c zu, wobei die Weiss-Konstante θ positiv ist und (11 ± 3) K beträgt. Nach Durchlaufen des Maximums verkleinert sich χ_m bis zur Temperatur von 66 K zunächst rapide, dann weniger schnell. Im Tieftemperaturbereich wächst die Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur, was, da die ferromagnetische Wechselwirkung hier schwächer ist, im Bereich von 5 bis 50 K wieder durch das Curie-Weiss-Gesetz mit – im Vergleich zum Hochtemperaturbereich – kleineren positiven Werten für C und θ beschrieben werden kann. Der Phasenübergang bei 85 K hat ebenfalls Auswirkungen auf den Verlauf der molaren Wärmekapazität C_p im Temperaturbereich von 13 bis 300 K [138]. Der nahezu lineare Anstieg von C_p mit zunehmender Temperatur wird bei T_c von einem scharfen, schmalbandigen Peak unterbrochen. Analoges gilt auch für Mischkristalle aus Galvinoxyl und Hydrogalvinoxyl, in welchen diese beiden Substanzen im Verhältnis 9 : 1 vorliegen, jedoch nicht für binäre Systeme, die nur sechs-

mal mehr Galvinoxyl als Hydrogalvinoxyl enthalten [138]. In letztgenannten Mischkristallen wird die Anomalie in der magnetischen Suszeptibilität von Galvinoxyl unterdrückt, so dass die ferromagnetische Wechselwirkung über den gesamten Temperaturbereich von 300 bis 10 K erhalten bleibt [133]. Da der Bereich unterhalb von 1.8 K in Experimenten nicht abgedeckt werden konnte, wurden von S. J. Luo und K. L. Yao *ab initio*-Studien der magnetischen Eigenschaften von Galvinoxyl bei solch tiefen Temperaturen durchgeführt [139]. Die Rechnungen ergaben einen ferromagnetischen Grundzustand und einen Wert von $0.996 \mu_B$ für das spontane magnetische Moment pro Molekül, der ausgezeichnet zum experimentell bestimmten Ergebnis von einem Bohrschen Magneton passt.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Galvinoxylmoleküle im Kristallverband in bestimmten Temperaturbereichen ferromagnetisch miteinander koppeln. Allerdings wurden Hysteresekurven – wie sie für Materialien mit Volumenmagnetismus typisch sind – nicht beobachtet [38].

5.1.2 $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$

Das von Koordinationschemikern um Achim Müller an der Universität Bielefeld Ende der neunziger Jahre synthetisierte Riesenkepleratmolekül $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ ist eines der größten bislang hergestellten paramagnetischen Moleküle [140, 141] und zudem der erste Oktupolmagnet [142]. Die in dieser Arbeit verwendete und durchaus gebräuchliche abkürzende Bezeichnung $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, die als wesentliche Bestandteile eines solchen Moleküls 72 Molybdän- und 30 Eiseinheiten nennt, leitet sich vom systematischen Namen für die gelbe Verbindung ab, welcher in voller Länge $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{Mo}_2\text{O}_8\text{H}_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot 150 \text{ H}_2\text{O}$ lautet [143, 144]. $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ hat eine sehr hohes Molekulargewicht von 18649 g pro Mol und kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}$, was sich auch im Habitus der Kristalle (rautenförmig), die für die Experimente der vorliegenden Arbeit freundlicherweise durch Prof. Dr. Paul Kögerler zur Verfügung gestellt wurden, widerspiegelt [140]. Das Kristallgitter mit den zugrunde liegenden Vektoren $a = 55.1306(14) \text{ \AA}$ und $c = 60.193(2) \text{ \AA}$ weist pro Einheitszelle $Z = 12$ diskrete, neutrale, kugelförmige Cluster mit einem Durchmesser von etwa 2.5 nm auf [140, 145]. Eine solche Kepleratkugel ist in der Abbildung 5.3 links dargestellt, wobei der Übersichtlichkeit halber Wasser- und Acetatliganden sowie Liganden vom Mo_2 -Typ weggelassen wurden. Die 30 gelb eingezeichneten Fe^{3+} -Ionen sind so in das Gefüge eingebettet, dass sie die Ecken eines der 13 Archimedischen Körper, nämlich eines Ikosidodekaeders, bestehend aus 20 Dreiecks- und 12 Fünfecksflächen, bilden. Diese hochsymmetrische Anordnung (Punktgruppe I_h) ist in der Abbildung 5.3 rechts gezeigt, in der die Eisenionen durch rote, blaue und grüne kleine Kugeln symbolisiert werden.

Aus magnetischen Messungen weiß man, dass die 30 Fe^{3+} -Ionen jeweils einen Spin $S = 5/2$ tragen und dass es zwischen einem solchen High-Spin- Fe^{III} -Zentrum und seinen vier nächsten Nachbarn im Abstand von 6.4 \AA schwache antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen gibt [140], die über O–Mo–O-Brücken vermittelt werden und durch isotropen Heisenbergaustausch beschreibbar sind [145]. Die auf Messungen der magnetischen Suszeptibilität basierende, auf die Boltzmannkonstante bezogene Kopplungskonstante J/k_B entspricht einer negativen Temperatur vom Betrag 1.57 K [145, 146], was umgerechnet

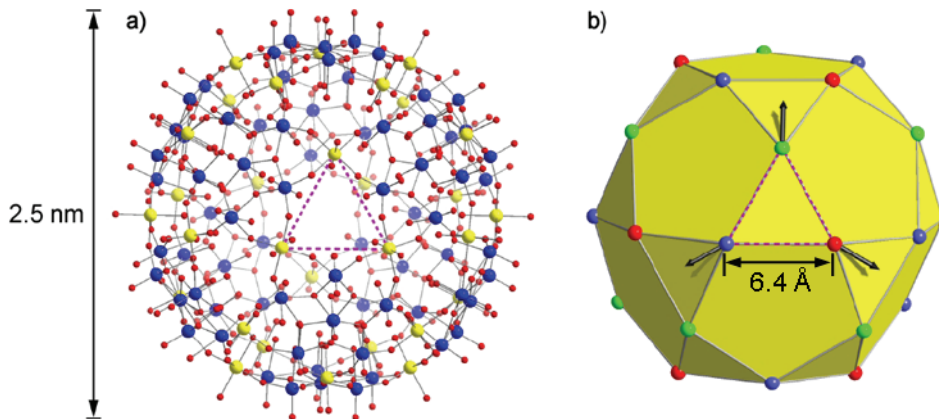


Abbildung 5.3: a) Strukturdarstellung eines Mo₇₂Fe₃₀-Clusters (Mo: blau, Fe: gelb, O: rot), die nicht alle Liganden enthält. b) Ikosidodekaeder, der durch die 30 Fe³⁺-Ionen (rote, blaue und grüne kleine Kugeln) des Moleküls aufgespannt wird. Gleichfarbige High-Spin-Zentren haben parallel zueinander ausgerichtete Spinvektoren (schwarze Pfeile), entnommen aus [145] und mit dem Abstand zweier benachbarter 30 Fe³⁺-Ionen versehen.

einer Energie von $2J_{\text{eff}} = -1.57K \cdot k_B = -0.135 \text{ meV}$ entspricht, und konnte durch Kernspinresonanzmessungen bestätigt werden [147]. Bedingt durch die geometrische Anordnung der 30 High-Spin-Fe^{III}-Zentren auf den Ecken der 20 miteinander verknüpften gleichseitigen Dreiecke mit einer Seitenlänge von 6.4 \AA ist nicht jedem einzelnen der zugehörigen Spinvektoren möglich, sich bei tiefen Temperaturen antiparallel zu all seinen Nachbarn auszurichten, wie es sich für Antiferromagnetismus gehört, so dass paarweise ein Winkel von 120° eingeschlossen wird (Spinfrustration) und das gesamte Spingitter in drei Untereinheiten mit je zehn Fe³⁺-Ionen zerfällt (vgl. Abbildung 5.3 rechts). Diese paramagnetische Anordnung der Spins wirkt sich auf den Verlauf der Magnetisierungskurve von gekühltem Mo₇₂Fe₃₀ aus [145]. Zunächst ist eine lineare Abhängigkeit der Magnetisierung M vom äußeren Magnetfeld B zu beobachten. Ab 17.7 T sind alle Spins parallel zum Feld ausgerichtet, so dass magnetische Sättigung erreicht wird und die Magnetisierung einen konstanten Wert von $75 g\mu_B$ annimmt [148]. Diese experimentellen Erkenntnisse werden treffend durch zwei theoretische Modelle beschrieben, wenn man davon ausgeht, dass die effektive Temperatur der Spins während der Messung bei 4 K lag und damit höher war als die Temperatur des umgebenden Kryostaten, welche 0.46 K betrug [146, 148]. Für Temperaturen unterhalb von 50 mK sagt das Quantenrotationsbandenmodell [149], welches sich für die approximative Beschreibung von Mo₇₂Fe₃₀ anbietet, da seine Anwendbarkeit durch ein anderes spezielles Rechenverfahren gestützt wird [150], einen treppenförmigen Anstieg der Magnetisierung mit 75 äquidistanten Stufen bis zur Feldstärke von 17.7 T voraus [148]. Dies konnte im Experiment noch nicht nachgewiesen werden, da das Kühlen von Mo₇₂Fe₃₀ auf so tiefe Temperaturen nur sehr schwer zu realisieren ist. Was aber für Mo₇₂Fe₃₀ bereits experimentell erreicht werden konnte und als Erfolg im Hinblick auf die Adressierbarkeit molekularer Magnete zu bewerten ist, ist die Verknüpfung mehrerer Cluster zu einer zweidimensionalen Schicht [143, 144], wie sie die Abbildung 5.4 zeigt. In einem solchen, aus einer Festkörperreaktion gewonnenen Netz ist jede Mo₇₂Fe₃₀-Clustereinheit

über Fe–O–Fe-Brücken der Länge 3.79(4) Å mit vier weiteren verbunden, so dass sich der Paramagnetismus des Einzelmoleküls auf die 26 unverknüpften High-Spin-Fe^{III}-Zentren reduziert.

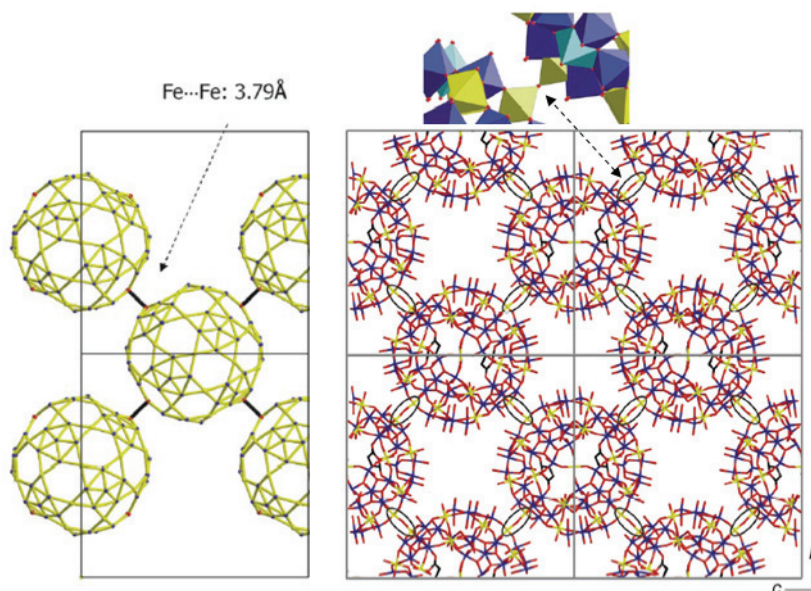


Abbildung 5.4: Struktur einer Schicht aus Mo₇₂Fe₃₀-Clustern in Wire-Frame-Darstellung und Kontaktbereich zwischen zwei Clustern in Polyederdarstellung (oben) anhand von Abbildungen aus [144]. Links: blaue Kugeln: Molybdänzentren, gelbe Kugeln: unverknüpfte Eisenzentren, rote Kugeln: verbrückte Eisenzentren, rechts: andere Farbgebung für Mo, O und Fe, C in Schwarz, Markierungen um Fe–O–Fe-Brücken.

Abschließend bleibt zusammenzufassen, dass sich Mo₇₂Fe₃₀ für die Deposition auf Oberflächen anbietet, da über derartige Versuche bislang nichts bekannt ist, der Magnetismus des Moleküls theoretisch und experimentell hinreichend gut erforscht ist (winziger Antiferromagnet [41]), die Clustergröße eine leichte Identifizierung mit einem Rastersondenmikroskop ermöglichen sollte und die Bereitschaft zu regelmäßiger Anordnung in Schichten vorhanden ist.

5.2 Die Substrate

Den in diesem Abschnitt aufgeführten Substraten ist gemein, dass es sich bei den zugrunde liegenden Oberflächen um Spaltebenen nichtmetallischer synthetischer Einkristalle handelt. Während Kaliumbromid (KBr) und Calciumfluorid (CaF₂) Ionenkristalle mit Isolatorcharakter darstellen, hat man es bei hochorientiertem Pyrographit (HOPG) mit einer künstlich gewonnenen Modifikation des Kohlenstoffs zutun, die bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen aus Kohlenwasserstoffen gewonnen werden kann [151].

5.2.1 KBr(100)

Kaliumbromid ist eine ionische Verbindung vom Typ AB aus dem Alkalimetall Kalium und dem Halogen Brom und kristallisiert – wie viele andere Alkalihalogenide auch [152, 153] – in Natriumchloridstruktur. Das Raumgitter ist kubisch flächenzentriert (fcc). Die Basis besteht aus einem K^+ -Ion im Koordinatenursprung und einem Br^- -Ion bei $(a_0/2, a_0/2, a_0/2)$, wobei $a_0 = 0.660$ nm der Kantenlänge der herkömmlichen kubischen Einheitszelle entspricht [154]. Der Abstand von Basiskation zu Basisanion ist also gleich der Länge der halben Raumdiagonalen des Einheitswürfels. Generell kann man sich Ionenkristalle in erster Näherung als aus starren Kugeln zusammengesetzte, regelmäßige dreidimensionale Anordnungen vorstellen, wobei den Anionen und Kationen in Abhängigkeit von der jeweiligen Koordinationszahl ein individueller Radius zugeordnet werden kann [151]. Im KBr-Kristall beträgt die Koordinationszahl für Kationen wie für Anionen sechs, so dass ein Ion der einen Sorte von jeweils sechs Ionen der anderen Sorte oktaedrisch umgeben wird. Dem Kation, K^+ , kann ein Radius von 0.133 nm zugeschrieben werden [152, 154–156], während das Anion – wie in den meisten Ionenkristallen – mehr Platz in Anspruch nimmt. Der korrespondierende Radius für ein Br^- -Ion beträgt im Fall von KBr 0.195 nm [152, 154–156]. Ein auf diesen Werten basierendes Kugelmodell für einen Kaliumbromidkristall ist in der Abbildung 5.5 links maßstäblich richtig dargestellt. Rechts daneben gesetzt ist das Kristallgitter eines der acht Einheitswürfel, aus denen die Anordnung links besteht. Damit die Struktur des Gitters besser sichtbar wird, sind die Ionen nicht maßstabsgetreu, sondern als kleine, unterschiedlich farbige Kugeln dargestellt.

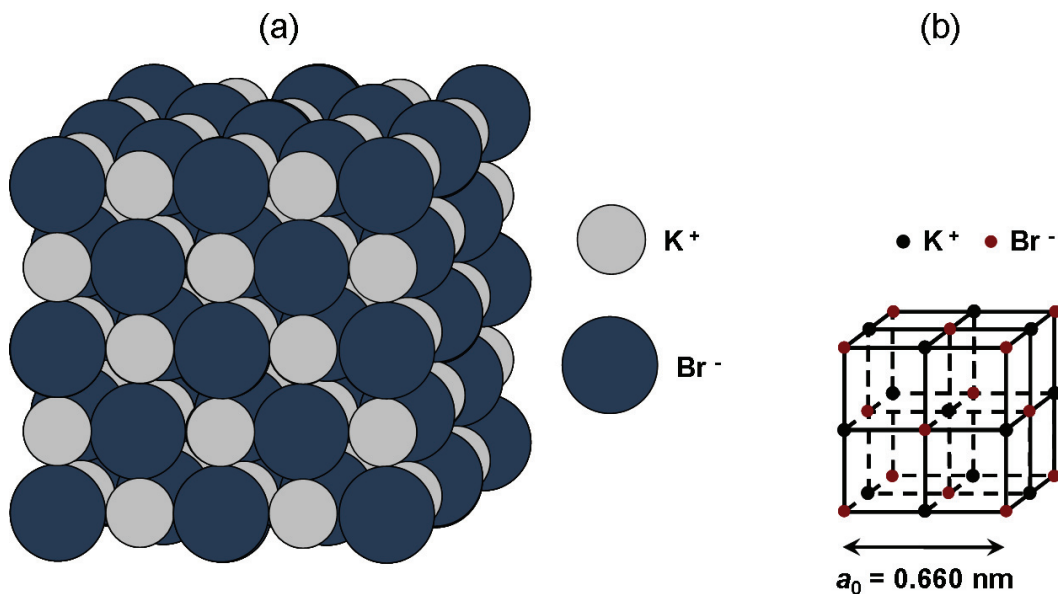


Abbildung 5.5: Kugelmodell eines KBr-Kristalls (a) und Kristallgitter des Einheitswürfels (b).

Jede Seitenfläche des gezeigten Kugelmodells repräsentiert die Struktur einer KBr(100)-Oberfläche. Der Abstand nächster Nachbarn, also zweier aneinanderliegender Ionen mit

entgegengesetzten Ladungen, entspricht mit 0.330 nm der halben Kantenlänge des Einheitswürfels und ist mit der Höhe von Einfachstufen in der (100)-Oberfläche identisch. Die kürzeste Distanz zwischen Ionen desselben Typs ergibt sich zu $d = a_0/\sqrt{2} = 0.467$ nm. Aus der Differenz der beiden Ionenradien ist auf atomarer Ebene ein Höhenunterschied von 62 pm zwischen den Maxima von Erhebungen, die von K^+ -Ionen herrühren, und solchen, die zu Br^- -Ionen gehören, zu erwarten. Eine solche Oberfläche ist die natürliche Spaltfläche des Kristalls [152], da sie, weil Kationen und Anionen in beiden Raumrichtungen in gleicher periodischer Folge vorliegen, keine Gesamtladung aufweist [156]. Aus einem kommerziell erhältlichen, quaderförmigen Spaltstück eines synthetischen, farblosen KBr-Einkristalls mit den Abmessungen 7 mm \times 7 mm \times 30 mm, bezogen von der Firma Korth Kristalle GmbH (Kiel, Deutschland), ließen sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Schnitt sukzessiv zehn KBr(100)-Oberflächen gewinnen, die in Experimenten als Substrat Verwendung gefunden haben. Hierzu wurde vom Kristallquader stets frisch – entweder an Luft oder im Vakuum – eine ca. 3 mm dünne Scheibe mit quadratischer Grundfläche abgetrennt. Das Prinzip war beim Spalten unter den verschiedenen Bedingungen dasselbe. Eine Edelstahlklinge wurde so auf der oberen Seitenfläche des Quaders positioniert, dass sie in einer [100]-Richtung auf einer Länge von 7 mm (das entspricht der kurzen Kantenlänge des Spaltstücks) Kontakt zum Spaltstück hatte. Ein nachfolgender Hammerschlag senkrecht von oben auf die Klinge legte dann zwei frisch gespaltene KBr(100)-Oberflächen frei, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Für das Erzeugen von Spaltoberflächen im Vakuum wurde in die an der AFM-Kammer befindliche Schleuse eine spezielle Vorrichtung implementiert, die im Anhang B beschreiben wird. Der Kraftübertrag vom Hammer auf die Klinge erfolgt hier vermittelt eines Wobblesticks.

Vergleichende Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen von KBr(100)-Oberflächen, die durch das Spalten an Luft oder im Vakuum gewonnen wurden, haben gezeigt, dass atomare Auflösung im FM-Modus im Ultrahochvakuum selbst dann erzeugt werden kann, wenn die Präparation der Oberfläche nicht unter Luftausschluss erfolgt ist. Diese Beobachtung belegt, dass die besagte Kaliumbromidoberfläche chemisch inert gegenüber äußeren Einflüssen ist [154] und steht in Einklang mit Feststellungen anderer Experimentatoren [157]. Nach dem Spalten im Vakuum war die Kaliumbromidoberfläche oftmals so stark aufgeladen, dass ein Abgleich des Kontaktpotenzials – selbst nach etwa viertel- bis halbstündigem Heizen auf Temperaturen zwischen 120 und 160°C [158–160] (und damit weit unter der Nachweisgrenze für Sublimation bei etwa 330°C [161]), was zu einem rascheren Abfließen von Oberflächenladungen führen soll [162–165] – keine Wirkung zeigte und eine Abbildung der Topographie auch nach langem Warten nicht möglich war. Deswegen wurden alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen an durch das Spalten an Luft erzeugten KBr(100)-Oberflächen vorgenommen. Ein Beispiel für eine solche AFM-Topographie liefert die Abbildung 5.6 (b), in der ein 5 \times 5 nm² großer, defektfreier Bereich einer KBr(100)-Oberfläche gezeigt ist, die durch das Spalten an Luft gewonnen, aber im UHV gerastert worden ist. Trotz einer hochfrequenten Störung, die der Topographie überlagert ist, ist die atomare Periodizität des aus Quadraten zusammengesetzten Oberflächengitters gut zu erkennen. Dem Höhenprofil der Abbildung 5.6 (c) entlang des blauen Pfeils in (b) ist für den lateralen Abstand zwischen den Maxima zweier Erhebungen ein mittlerer Wert von etwa 0.620 nm zu entnehmen, welcher bis auf eine 6%-ige Abweichung zur Kantenlänge a_0 des Einheitswürfels,

welche 0.660 nm misst, passt. Von der zweiten Ionensorte stammende Maxima, die in der Mitte zwischen den vorhandenen liegen und sich in der Höhe um 62 pm unterscheiden sollten, sind nicht auszumachen. Diese Beobachtung ist konsistent mit den meisten Erkenntnissen aus Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen von KBr(100)-Oberflächen, die im Kontakt- [152, 154, 166] oder dynamischen Modus [158, 163, 164] gemacht worden sind und wird durch Theorien zum Kontrast in Abbildungen von Alkalihalogenidoberflächen mit (100)-Orientierung, aufgenommen im dynamischen Modus, bestätigt [165, 167, 168]. Allerdings berichten Giessibl *et al.*, dass sie in Tieftemperaturmessungen im Kontaktmodus beide Basisatome des Ionengitters gleichzeitig haben abbilden können [156]. Die sich im Höhenprofil der Abbildung 5.6 (c) widerspiegelnde vertikale Korrugation erreicht fast den für viele Alkalimetallhalogenide gefundenen Höchstwert von etwa 0.1 nm [169] und fügt sich in die Spanne von Werten anderer Arbeiten für KBr (0.025 nm [163] bis knapp über 0.1 nm [158, 164]) ein. Die reale Orientierung der Probe auf dem Probenhalter war nicht exakt parallel zu dessen Unterkante, weswegen der blaue Pfeil in der Abbildung 5.6 (a) um 2° nach unten geneigt ist. Wegen des augenscheinlichen Drifteinflusses im un-

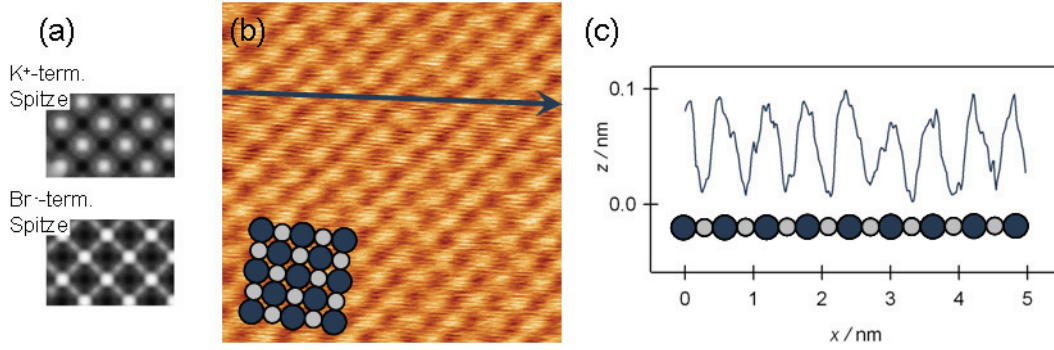


Abbildung 5.6: Topographie (b) einer durch das Spalten an Luft erhaltenen und nicht nachfolgend geheizten KBr(100)-Oberfläche, aufgenommen mit einem UHV AFM/STM, FM-Modus im Ultrahochvakuum ($U_{\text{Gap}} = 0$ V, $df = -116$ Hz), nebst der Referenz [168] entnommenen Simulationen (a) des Topographiekontrasts, welcher von der Terminierung der AFM-Spitze abhängt, sowie Höhenprofil (c) entlang des blauen Pfeils in (b). Bildgröße: $5 \times 5 \text{ nm}^2$ für (b) und maßstäblich dazu für (a).

teren Drittel der Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme liegt die links unten eingezeichnete Modelloberfläche nur teilweise deckungsgleich auf der Topographie, wobei die Fehlanpassung von unten nach oben (langsame Scanrichtung) abnimmt. Schlussfolgerungen in den Referenzen [164, 167, 168] haben zur Positionierung der die Br^- -Ionen darstellenden, größeren, blauen Kreise über den helleren Stellen der Oberfläche geführt. Die Terminierung der AFM-Spitze mit einem Ion bestimmt die Identifizierung von Untergittern in Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen, die im dynamischen Modus gewonnen worden sind, wie man seit langem weiß [170]. Simulationen der KBr(100)-Oberfläche, gerastert mit einer K^+ -terminierten und einer Br^- -terminierten Spitze, weisen im ersten Fall (s. Abbildung 5.6 (a) oben) einen Topographiekontrast auf, der mit dem in der Abbildung 5.6 (b) übereinstimmt. Folglich war die für die Aufnahme verwendete Spitze – vermutlich durch einen

früheren Kontakt mit der Oberfläche – einfach positiv geladen und bildete die Br^- -Ionen infolge stark anziehender Wechselwirkung als Erhebungen in der Oberfläche ab [164]. Auf größeren Messbereichen dominieren Stufenkanten mit Höhen von 0.330 nm oder ganzzahligen Vielfachen davon das Bild sowie oft mehrere Nanometer hohe Bruchkanten, die auf das Spalten zurückzuführen sind. Entsprechende Abbildungen finden sich andernorts in der vorliegenden Arbeit (s. Kapitel 6 und 7), weswegen an dieser Stelle auf die Darstellung derartiger Topographien verzichtet werden kann.

Hier allerdings nicht unerwähnt bleiben sollen schädigende Einflüsse auf $\text{KBr}(100)$ -Oberflächen. Wie intuitiv zu erwarten, führt zu starker Kontakt zwischen Rastersonde und Oberfläche zu Modifikationen beider Berührungsflächen. Giessibl *et al.* beziffern die Grenze für die Auflagekraft, bei der Schädigungen auszuschließen sind, mit 0.1 nN und berichten von Kratzern und Einbuchtungen, die vermutlich während des Annäherungsschritts vor der Aufnahme von Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen im Kontaktmodus entstanden sind [156]. Luethi *et al.* und Filleter *et al.* haben derartige Veränderungen in Kaliumbromidoberflächen mit (100)-Orientierung bewusst herbei geführt, um diese zu studieren [152,160]. Beim wiederholten Rastern desselben Oberflächenbereichs eines KBr -Einkristalls im Kontaktmodus an Luft ist laut Referenz [166] die Entfernung atomarer Schichten zu verzeichnen. Rastert man entsprechend im Ultrahochvakuum, bilden sich spitzeninduziert ausgedehnte Bereiche mit erhöhter Reibung auf $\text{KBr}(100)$ -Oberflächen [154]. Gnecco *et al.* konnten zeigen, dass und wie sich der Abrieb auf atomarer Skala reorganisiert [162], während sich Socoliuc *et al.* mit der Ausbildung wellenartiger Strukturen im lokalisierten Abrieb beschäftigt haben [159]. Ebenfalls bekannt und experimentell nachgewiesen sind durch verschiedene Arten von Strahlung (Elektronen [157, 171–178], Photonen [179–182] und Ionen [183, 184]) in Kaliumbromid hervorgerufene Erscheinungen. Theoretische Beschreibungen zu der elektronen- und photonenstimulierten Desorption von Atomen aus $\text{KBr}(100)$ -Oberflächen finden sich in den Referenzen [171, 173, 177, 181, 185]. Demnach ist davon auszugehen, dass durch die Bestrahlung mit Ladungsträgern oder Lichtteilchen im Volumen Frenkeldefekte (F- und H-Zentren) erzeugt werden, die nachfolgend zur Oberfläche diffundieren und dort rekombinieren. Es schließt sich lokal eine lagenweise erfolgende Zerstörung der perfekten Gitterperiodizität an, die von der Bestrahlungsdosis abhängig ist [174]. Auf makroskopischer Skala konnten diese Prozesse an Kaliumbromidproben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit während Röntgenphotoemissionsmessungen Al K_α -Strahlung (1486.6 eV) ausgesetzt waren, an einer auffälligen Blaufärbung des Kristalls beobachtet werden, die auf die Anregung von Farbzentren zurückzuführen ist [179, 180]. Auf rastersondenmikroskopischer Skala konnten keine solch aussagekräftigen Ergebnisse erzielt werden, wie sie in den Referenzen [157, 174–178] zu finden sind, obwohl die Bestrahlung von $\text{KBr}(100)$ -Oberflächen gemäß Angaben aus [157] vorgenommen worden war. Weil gute eigene Messungen fehlen sind in der Abbildung 5.7 zwei Topographien aus einer Veröffentlichung von Nony *et al.* gezeigt [186]. Links sieht man eine Kaliumbromidoberfläche mit (100)-Orientierung, die durch niederenergetische Elektronen geschädigt worden ist. Monoatomar tiefe Gruben (vgl. Höhenprofil entlang der weißen Linie in (a)) unterschiedlicher lateraler Ausdehnung bestimmen das Aussehen der Topographie, die zudem von einigen Stufenkanten gleicher Höhe (0.330 nm) durchsetzt ist. Die andere Hälfte der Abbildung 5.7 veranschaulicht, in welcher Weise man sich eine auf diese Art bewusst manipulierte

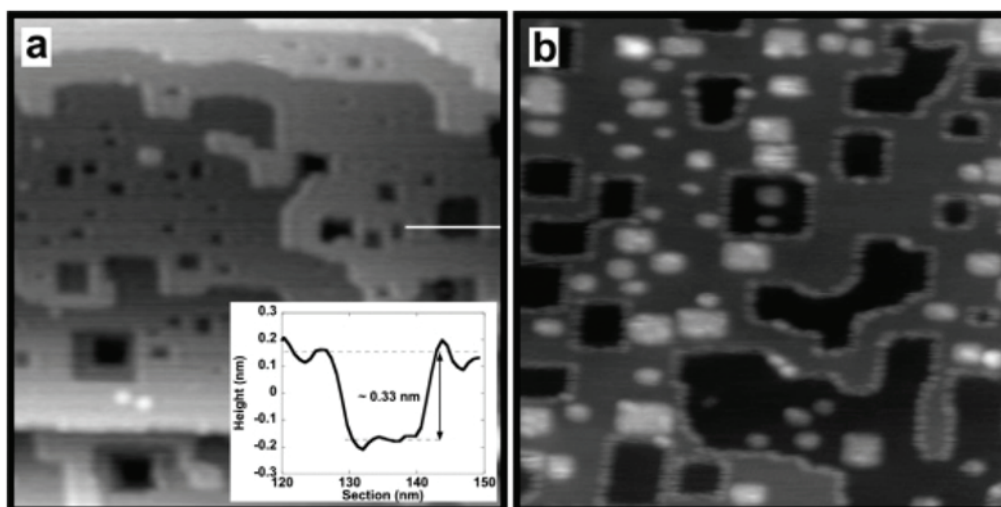


Abbildung 5.7: Topographien einer durch Elektronen gezielt vorstrukturierten KBr(100)-Oberfläche (a) und einer Oberfläche, die nachfolgend mit SubPc-Molekülen bedampft worden war (b), aufgenommen im FM-Modus im Ultrahochvakuum ($df = -10$ Hz links, -5 Hz rechts), entnommen aus [186]. Bildgröße: (a) 150×150 nm², (b) 100×100 nm².

Oberfläche zunutze machen kann. Vor der Aufnahme wurde nach der Verursachung der Strahlenschäden etwa eine Monolage SubPc-Moleküle auf das vorstrukturierte Substrat aufgedampft. Die Moleküle dekorieren die schon vorher da gewesenen Stufenkanten sowie die Kanten größerer, durch Desorption von Atomen entstandener Gruben, während sie Gruben, deren lange Seitenlänge 15 nm unterschreitet, komplett ausfüllen und in anderen vereinzelt anzutreffen sind [186]. Auffällig ist, dass keine Moleküle auf flachen Terrassen zu finden sind, was an der hohen Mobilität bei Raumtemperatur liegen kann. Nanostrukturierte Substrate sind daher generell als eine gute Alternative zu nicht gezielt veränderten Oberflächen anzusehen, weil in den erzeugten Gruben und an deren Begrenzungen mit einer erhöhten Adsorptionswahrscheinlichkeit infolge herabgesetzter Diffusion entlang der Oberfläche zu rechnen ist.

Da verschiedene Moleküle und metallische Nanostrukturen bereits auf unbestrahlten KBr-(100)-Oberflächen adsorbiert [53–55, 57, 60, 61, 168, 187–191] sowie in den monoatomar tiefen Gruben elektronengeschädigter Spaltflächen eingefangen oder an deren Ecken und Kanten fixiert werden konnten [57, 178, 186, 192, 193], werden die Chancen einer erfolgreichen Deposition von molekularen Magneten auf diesem Substrat hoch eingeschätzt. Im Gegensatz zur Erzeugung oben erwähnter Systeme kann im Fall von Galvinoxyl auf Kaliumbromid nicht auf die Molekularstrahldeposition zurückgegriffen werden, sondern es muss die Pulsventiltechnik, basierend auf einer molekülhaltigen Ethanollösung, oder eine andere nicht thermische Präparationsmethode gewählt werden. Dieser Umstand bildet die Motivation für die Experimente, deren Ergebnisse in den Kapiteln 6 und 7 der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden.

5.2.2 $\text{CaF}_2(111)$

Calciumfluorid ist eine ionische Verbindung vom Typ AB_2 aus dem Erdalkalimetall Calcium und dem Halogen Fluor und kristallisiert in der – nicht nur auf Ionenkristalle beschränkten [151] – Fluoritstruktur (Raumgruppe: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ [194, 195]). Das Raumgitter ist kubisch flächenzentriert (fcc). Die Basis besteht aus einem Ca^{2+} -Ion im Koordinatenursprung und zwei F^- -Ionen bei $\pm(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, wobei $a_0 = 0.546 \text{ nm}$ der Kantenlänge der herkömmlichen kubischen Einheitszelle entspricht [196]. Der Abstand zwischen je zwei benachbarten Basisionen entspricht einem Viertel der Länge der Raumdiagonalen des Einheitswürfels. Im CaF_2 -Kristall ist die Koordinationszahl der Kationen acht und die der Anionen vier, so dass gemäß der Stöchiometrie ein Verhältnis von 2 : 1 vorliegt. Dem Kation, Ca^{2+} , kann ein Radius von 0.094 nm zugeschrieben werden, dem Anion der Wert des Radius des Kations in einem Kaliumbromidkristall, also 0.133 nm [197]. Ein auf diesen Werten basierendes Kugelmodell für einen Calciumfluoridkristall ist in der Abbildung 5.8 links maßstäblich richtig dargestellt. Rechts daneben gesetzt ist das Kristallgitter eines der acht Einheitswürfel, aus denen die Anordnung links besteht. Damit die Struktur des Gitters besser sichtbar wird, sind die Ionen nicht maßstabsgetreu, sondern als kleine, unterschiedlich farbige Kugeln dargestellt.

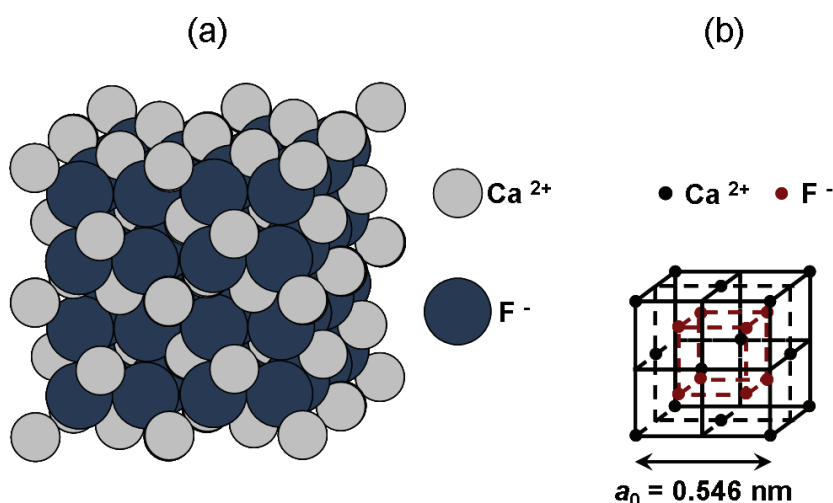
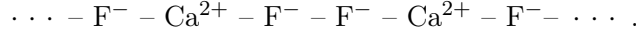


Abbildung 5.8: Kugelmodell eines CaF_2 -Kristalls (a) und Kristallgitter des Einheitswürfels (b).

In der gewählten Darstellung fällt eine (111)-Ebene des Kristalls nicht mit einer Seitenfläche des abgebildeten Kubus überein, da diese (100)-Ebenen sind. Jede (111)-Ebene besteht nur aus einer Sorte von Ionen, die in gleichseitigen Dreiecken mit einer dem Abstand nächster Nachbarn entsprechenden Seitenlänge von $a_0/\sqrt{2} = 0.386 \text{ nm}$ angeordnet sind. Entgegen dem von der Abbildung 5.8 (b) vermittelten Eindruck, den Kristall aus zwei verschiedenen Arten von Würfeln, dem großen mit den schwarzen Kanten und dem kleinen mit den roten Kanten, aufbauen zu müssen, kann man sich einen CaF_2 -Kristall alternativ als Stapelung von Tripellagen entlang der [111]-Richtung vorstellen. In einem solchen „Sandwich“ ist die

Kationenschicht in der Mitte von zwei Anionenschichten außen umgeben, so dass die zum Kristallaufbau erforderliche Stapelfolge so lautet:



Zwei ungleichnamig geladene Nachbarebenen liegen jeweils $\sqrt{3}a_0/12 = 79$ pm auseinander, während die Differenz aneinandergrenzender sowie durch die Ca^{2+} -Schicht getrennter Fluorid-Ebenen doppelt so groß ist. Die elektrostatische Abstoßung zwischen letztgenannten Nachbarebenen führt dazu, dass beim Spalten zwei F^- -terminierte Flächen freigelegt werden, die in der Regel atomar glatt sind und Stufen in Tripellagenhöhe von $a_0/\sqrt{3} = 0.315$ nm oder ganzzahligen Vielfachen davon aufweisen können. Zwei Stufen schließen oftmals einen Winkel von 60° ein, was auch in den entsprechenden Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen im Kapitel 7 ersichtlich ist und mit theoretischer Modellierung übereinstimmt [198]. Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden synthetische, farblose CaF_2 -Einkristalle von den Firmen CrysTec (Berlin, Deutschland) und MaTeck (Jülich, Deutschland) bezogen, wobei es sich entweder um quader- oder zylinderförmige Spaltstücke mit verschiedenen Abmessungen handelte. Da sich die in der Vakuumanlage befindliche Vorrichtung zum Spalten für das im Vergleich zu Kaliumbromid viel härtere Calciumfluorid als ungeeignet erwiesen hat und ein Umbau aus Platzmangel nicht möglich war, konnten lediglich durch das Spalten an Luft erzeugte Oberflächen als Substrat dienen, die aufgrund chemischer Reaktionen eine kleine, aber doch signifikante Rauigkeit aufweisen [199].

Die ersten Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen einer atomar aufgelösten $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche, gemessen im dynamischen Modus im Ultrahochvakuum, stammen von M. Reichling und C. Barth [200], hochwertigere, unter Verwendung eines qPlus-Sensors entstandene findet man in [196]. Weil eigene Messungen mit so hoher Auflösung mit dem apparativen Aufbau, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Verfügung gestanden hatte, insbesondere wegen der Probleme mit der *in situ*-Probenpräparation nicht möglich waren, werden stattdessen eine 5×5 nm² große, defektfreie Topographie und zugehörige Höhenprofile gezeigt, deren Aufnahme in einer weiteren UHV-Anlage der AG Schleberger mit einem Rasterkraftmikroskop des Herstellers RHK im FM-Modus erfolgt war (s. Abbildung 5.9). Die Calciumfluorid-Oberfläche weist perfekte atomare Periodizität auf, die sich – in Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert von 3.86 Å – in einem Abstand nächstbenachbarter Erhebungen von etwa 4 Å äußert, welche den Fluorid-Ionen zugeordnet werden können [200]. Anhand der beiden Höhenprofile erkennt man, dass die vertikale Korrugation entlang der beiden sich im Winkel von etwa 60° schneidenden blauen Pfeile im Topographie-Bild unterschiedlich ist, weil der stärkste Kontrast immer in der Richtung der Rasterbewegung auftritt.

Generell lassen sich – wider Erwarten – im Ionengitter von Calciumfluoridoberflächen mit (111)-Orientierung bei Raumtemperatur wegen ihrer hohen Mobilität nie Defekte nachweisen [200], es sei denn, man erzeugt absichtlich welche, zum Beispiel, indem man die im Vakuum befindliche Oberfläche Sauerstoff aussetzt [200] oder mit der AFM-Spitze in Berührung bringt [201, 202]. Zu anderen schädigenden Einflüssen auf eine $\text{CaF}_2(100)$ -Oberfläche kommt es, wenn man diese auf Temperaturen oberhalb von etwa 550°C heizt. Engelhardt

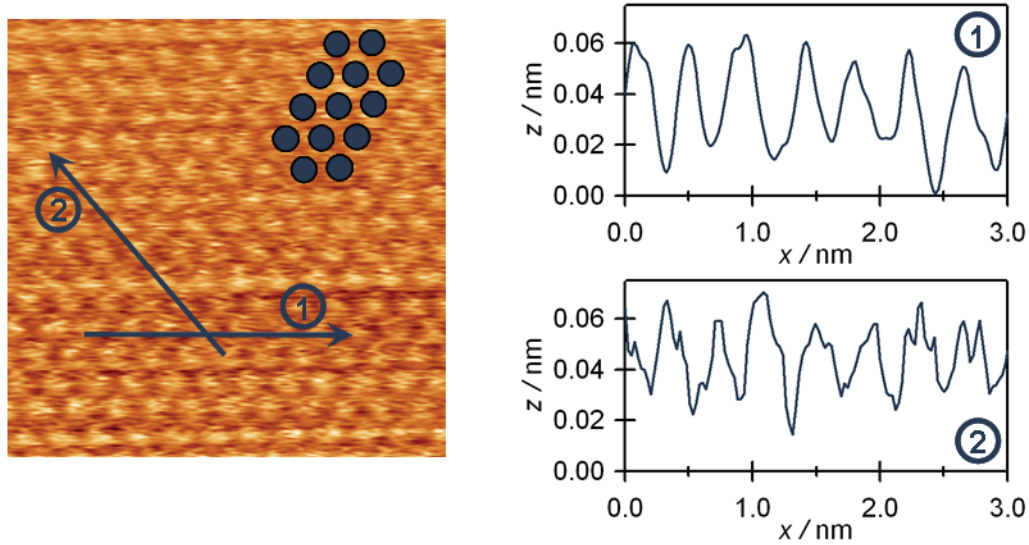


Abbildung 5.9: Topographie einer durch das Spalten im UHV erhaltenen $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche, aufgenommen mit einem RHK SPM, FM-Modus im Ultrahochvakuum ($U_{\text{Gap}} = 0.97 \text{ V}$, $df = -35 \text{ Hz}$), und entlang der nummerierten, blauen Pfeile aufgenommene Höhenprofile. Bildgröße: $5 \times 5 \text{ nm}^2$.

et al. berichten diesbezüglich von einer Umwandlung der ursprünglichen Topographie in eine Insellandschaft aus drei- und sechseckigen Strukturen infolge einsetzenden Verdampfens [195]. Der Beschuss mit niederenergetischen Elektronen [203–206] und Photonen [205] zieht, einem komplexen Prozess aus Defekterzeugung, Diffusion und Aggregation folgend, eine Metallisierung der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche nach sich, wie sie die Abbildung 5.10 (a) offenbart. In der $112 \times 150 \text{ nm}^2$ großen Topographie-Aufnahme links, die im dynamischen Rasterkraftmikroskopie-Modus im Ultrahochvakuum gemessen wurde, sind atomar flache Inseln mit lateralen Ausdehnungen von wenigen Nanometern auszumachen, wie sie sechs Stunden nach einer Elektronenbestrahlung für 600 Sekunden aussehen. Einige dieser Calciumansammlungen spiegeln die Symmetrie der $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche wider und erfahren – was an dieser Stelle nicht bildlich veranschaulicht wird – wie andere metallische Inseln auf der Oberfläche auch, mehrere Stunden nach dem Beschuss mit den Elektronen eine Transformation, weil es zu Reaktionen mit dem Restgas kommt [206]. Größerskalige Topographien, auf deren Darstellung hier verzichtet wird, die aber beispielsweise in der Referenz [206] zu finden sind, dokumentieren eine der Metallisierung vorausgehende Bildung von Fluoridblasen an der Oberfläche. So günstig sich die Vorstrukturierung mittels Elektronen für Adsorptionsexperimente an $\text{KBr}(100)$ -Oberflächen erwiesen hat, so ungünstig erscheint die niederenergetische Elektronenvorbehandlung im Fall von $\text{CaF}_2(111)$ -Oberflächen (vornehmlich wegen der zeitlich veränderlichen Entwicklung der Topographie). Eine vielversprechende Alternative hierzu könnte die Bestrahlung mit schweren hochgeladenen Ionen unter streifendem Einfall darstellen, die zum Beispiel im Fall des Perovskits Strontiumtitanat (SrTiO_3) zur Bildung je einer geradlinigen, einspurigen Hügelkette pro in die (100)-

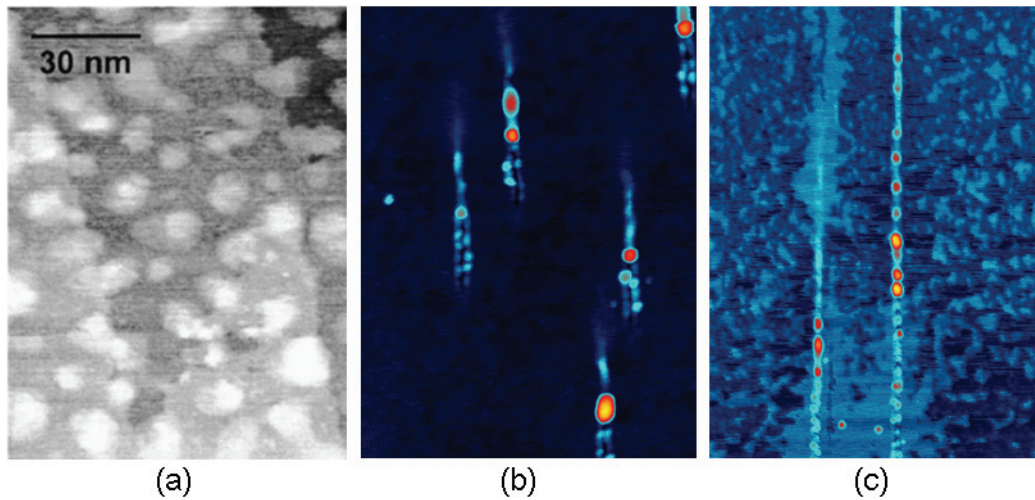


Abbildung 5.10: Topographien von durch niederenergetische Elektronen (850 eV, (a)) und hochenergetische Xenonionen (90 MeV, (b) und (c)) induzierten Veränderungen in $\text{CaF}_2(111)$ -Oberflächen. Bildgröße und Einfallswinkel: (a) $112 \times 150 \text{ nm}^2$ (Ausschnitt einer Abbildung aus [206]), 90° , (b) $375 \times 500 \text{ nm}^2$, 1.5° (c) $750 \times 1000 \text{ nm}^2$, 0.5° .

Oberfläche eindringendem Ion führt, wobei die Länge der Nanostruktur mit abnehmendem Winkel ansteigt [207, 208]. Die wegberaubenden Experimente hierzu wurden im Rahmen des in der Einleitung bereits erwähnten Messaufenthaltes am Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) in Caen, Frankreich, durchgeführt. Währenddessen wurden auch die in der Abbildung 5.10 (b) und (c) in Falschfarben dargestellten Topographien aufgenommen. Gezeigt sind die Folgen des Auftreffens von Xenonionen mit einer Energie von 90 MeV unter 1.5° (b) und 0.5° (c) auf eine durch das Spalten an Luft erhaltene $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche. Die beiden im TappingModeTM an Luft gewonnenen Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen wurden für die Darstellung so gedreht, dass die Projektion der Ioneneinfallsrichtung in die Papierebene parallel zur langen Blattkante liegt. Kurz gesagt: Die Ionen fielen, von unten nach oben fliegend, schräg auf die Bestrahlungsoberflächen ein. Die Strahlenschäden ähneln den für Strontiumtitanat beobachteten. Je kleiner der Winkel ist, desto länger sind auch hier die sichtbaren Spuren entlang der Oberfläche, welche sich aber in der Struktur von denen für SrTiO_3 erhaltenen unterscheiden. Sie beginnen meist als paarweise Hügelketten, die sich an der Verzweigungsstelle der Nanostruktur (Stelle mit größter Höhe) vereinigen und dann wie die Hügelketten in Strontiumtitanat weiter verlaufen. Ob die Ausbildung der Nanostrukturen wie bei SrTiO_3 [207, 208] auch hier mit der Elektronendichtevertellung im Kristall zusammenhängt, bleibt noch zu klären. Zusätzlich haben sich auf den CaF_2 -Substraten, vor allem entlang der Hügelketten, Inseln in unregelmäßigen Formen ausgebildet. Solche können auch auf nicht bestrahlten Oberflächen einige Zeit nach dem Spalten identifiziert werden [209]. Miura *et al.* berichten im Zusammenhang mit Wasseradsorption von ähnlichen Strukturen [210]. Im vorliegenden Fall handelt es sich ganz sicher ebenfalls um nicht metallische Inseln, wie Wirbelstrommikroskopiemessungen ergeben haben [21].

Obwohl an Luft produzierte Spaltflächen von Calciumfluorid stets eine nicht geringe Rauigkeit haben, die die atomare Auflösung der (111)-Oberfläche verhindern, wurden diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Substratalternative zur KBr(100)-Oberfläche für die Deposition von Galvinoxyl benutzt. Auf eine ins Auge gefasste Vorstrukturierung durch Schwerionenbeschuss wurde dann aber aus Zeitgründen verzichtet. Die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente mit Galvinoxyl finden sich im Kapitel 7.

5.2.3 HOPG(0001)

Die oft im Zusammenhang mit Diamant genannte Kohlenstoffmodifikation Graphit ist den meisten Menschen – im Gegensatz zu Kaliumbromid und Calciumfluorid – vertraut, sei es noch aus der Schulzeit oder dem Alltagsleben, wo er zum Beispiel aus Koks gewonnen in Bleistiftminen zu finden ist [151]. In der Natur vorkommender Graphit kristallisiert in Bernal-Struktur [211] und kann als AB-Stapelung monolageriger Schichten, die aus einem hexagonalen Netzwerk aus Kohlenstoffatomen bestehen und auch unter dem Namen Graphen bekannt sind [212], aufgefasst werden. Berücksichtigt man die Tatsache, dass rhomboedrischer Graphit mit ABC-Stapelung in einem geringen Anteil in natürlichem vorhanden ist [211], nicht, ist eine gute schematische Darstellung des Lagenkristalls Graphit der Abbildung 5.11 zu entnehmen. Der Abstand zweier Schichten, in denen alle Atome deckungsgleich übereinanderliegen, beträgt 670 pm, halb groß ist die Distanz der Mittellage zu den beiden Nachbarebenen (335 pm). Dieselbe Struktur weist auch hochorientierter Pyrographit (HOPG) auf.

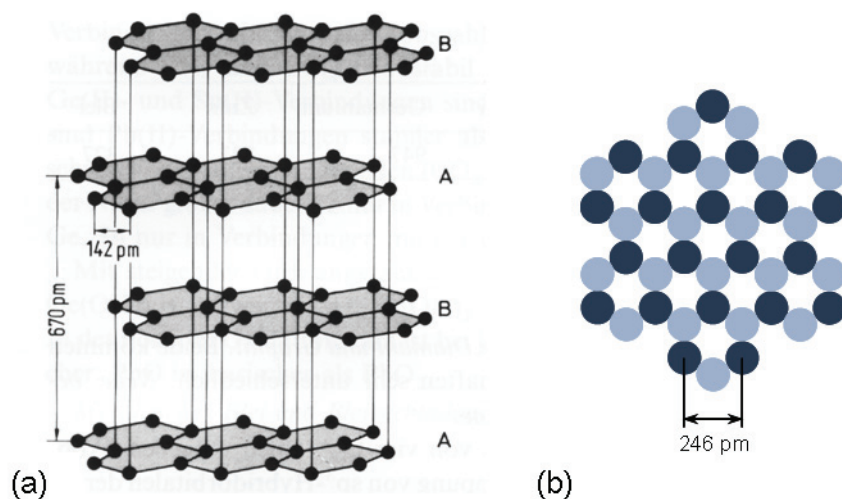


Abbildung 5.11: Lagenstruktur eines Graphitkristalls (a), entnommen aus [151], und Anordnung der kovalent gebundenen Kohlenstoffatome in der (0001)-Oberfläche (b), dunkelblaue Kreise: C-Atome, die deckungsgleich über einem C-Atom in der Schicht darunter liegen, hellblaue Kreise: C-Atome ohne ein weiteres C-Atom direkt unter sich.

Die (0001)-Oberfläche dieses künstlichen, polykristallinen Graphits wird in der Rastertunnelmikroskopie häufig zu Kalibrationszwecken [213, 214] und als Substrat für Molekü-

le [64, 215, 216], Metallcluster [217–219] und -filme [220] herangezogen und ist identisch mit der Deckebene eines jeden Graphitkristalls, wie sie die Abbildung 5.11 (b) schematisch zeigt. Hierbei wird in der maßstäblichen Darstellung jedes Kohlenstoffatom durch einen Kreis symbolisiert, dessen Radius der halben Länge des kovalenten Bindungsabstands ($d = 142 \text{ pm}$) zwischen zwei C-Atomen entspricht (Kovalenzradius). Dunkelblau gezeichnet sind solche C-Atome die deckungsgleich über einem C-Atom in der Schicht darunter liegen (α -Platz), und hellblau solche ohne ein weiteres C-Atom direkt unter sich (β -Platz). Innerhalb einer Graphenschicht ist jedes Kohlenstoffatom von drei nächsten Nachbarn in Form eines gleichseitigen Dreiecks umgeben, dessen Seitenlänge der Gitterperiodizität $a_0 = d / \tan 30^\circ = 246 \text{ pm}$ entspricht. Die C-Atome sind sp^2 -hybridisiert und verknüpfen sich über σ -Bindungen miteinander. Hierzu steuert jedes C-Atom drei seiner vier Valenzelektronen bei, das übrige gehört zu einem p -Orbital, welches senkrecht zur planaren Schicht orientiert ist. Durch Überlappung mit den p -Orbitalen der drei nächstgelegenen Kohlenstoffatome entsteht ein delokalisiertes π -Bindungssystem, das sich über die gesamte Graphenschicht erstreckt. Die innerhalb der Schicht gut beweglichen π -Elektronen verursachen den Glanz des Halbmetalls Graphit und seine schwarze Farbe. Ferner tragen sie zur Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit bei, die parallel zu den Schichten $10^4 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beträgt und senkrecht dazu zehntausendmal schlechter ist [151]. Zwischen zwei Graphenschichten sind nur schwache van der Waals-Kräfte wirksam, weswegen die kürzeste interplanare Distanz zwischen zwei C-Atomen (335 pm) fast 2.5-mal größer ist als der kleinste intraplanare C-C-Abstand (142 pm). Dies erklärt die leichte Verschiebbarkeit der Schichten gegeneinander und die Verwendung von Graphit als Schmiermittel. Die gute elektrische Leitfähigkeit begünstigt die Wahl als Elektrodenmaterial. Eine frische HOPG(0001)-Oberfläche kann einfach durch Entfernen mehrerer Graphenschichten mit Klebeband präpariert werden. Dabei entscheidet die Qualität des synthetischen Kristalls über das Aussehen der Topographie. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten HOPG-Substrate wurden vom Forschungsmaterialienhandel MaTeck (Jülich, Deutschland) bezogen und besaßen das höchste, erzielbare Maß an Ordnung (ZYA, *mosaic spread*: $0.4^\circ \pm 0.1^\circ$). Daher sind eine laterale Korngröße von typischerweise bis zu 10 mm , eine geringe Rauigkeit und wenig Stufenkanten zu erwarten. Zur Visualisierung der Kohlenstoffatome einer HOPG(0001)-Oberfläche mittels eines Rastersondenmikroskops bedarf es weder beim Präparationsschritt noch beim Rastern eines Vakuums, wie eigene Erfahrungen lehren und erstmalig die Untersuchungen von S.-I. Park und C. F. Quate aus dem Jahr 1985 belegten, in denen die zu messende Graphitschicht an Luft freigelegt und mittels Rastertunnelmikroskopie unter Umgebungsbedingungen charakterisiert worden war [221].

Die Abbildung 5.12 beinhaltet links einen $5 \times 5 \text{ nm}^2$ großen Bereich einer HOPG(0001)-Oberfläche, die durch das Abziehen mit handelsüblichem Klebeband erzeugt und im UHV mit einem Rastertunnelmikroskop bei konstant gehaltenem Strom gerastert worden ist. Da monoatomare Fehlstellen in HOPG nur selten auftreten, wenn sie nicht gezielt – zum Beispiel durch Zerstäubung mit Ionen – hervorgerufen werden [222], ist es reiner Zufall, dass ein solcher Punktdefekt in der dargestellten Topographie eingefangen werden konnte. Hierüber und über mehrere der in hexagonal-zentrierter Symmetrie angeordneten Kohlenstoffatome verlaufend ist ein blauer Pfeil eingetragen. Aus dem Höhenprofil entlang dieser Richtung lassen sich ein mittlerer Abstand von 241 pm zwischen zwei Oberflächenerhebungen ablesen

– in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert für die Gitterperiodizität a_0 von 246 pm – sowie eine durchschnittliche atomare Höhenkorrugation von etwa 1 Å ermitteln. Aufgrund der Anordnung der Atome hätte man jedoch ein anderes Oberflächenabbild erwartet (vgl. Abbildung 5.11 (b)) und einen fünfmal geringeren Höhenunterschied, wenn man sich die Kohlenstoffatome als harte Kugeln vorstellt [223]. Das hier gezeigte Ergebnis (s. Abbildung 5.12 (a)) ist aber – abgesehen von der Korrugation – durchaus typisch für die rastersondenmikroskopische Untersuchung von HOPG(0001)-Oberflächen im Allgemeinen. Eine den Erwartungen entsprechende Abbildung hingegen bildet die Ausnahme [214]. Sie konnte von G. Binnig mit einem Rastertunnelmikroskop unter speziellen, in der Referenz [11] nicht näher spezifizierten experimentellen Bedingungen erreicht werden, und wurde mit einem Rasterkraftmikroskop bislang nur erzielt, wenn dieses bei tiefen Temperaturen im dynamischen Modus unter Verwendung eines so genannten q-Plus-Sensors betrieben wurde [214, 224]. Bezüglich der Kontrasterzeugung in STM-Bildern ist man sich seit der theoretischen Be-

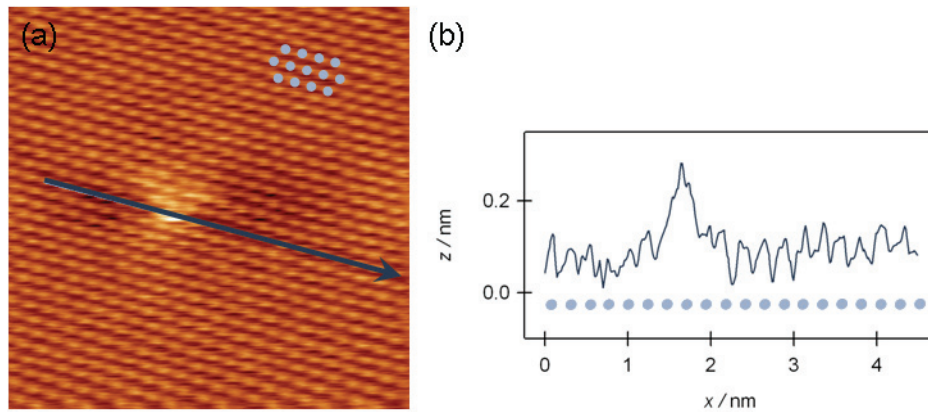


Abbildung 5.12: Topographie einer HOPG(0001)-Oberfläche, aufgenommen mit einem Micro-STM, Konstantstrom-Modus im Ultrahochvakuum ($U_T = 0.900$ V, $I_T = 0.694$ nA) und Höhenprofil (b) entlang des blauen Pfeils in (a). Bildgröße: 5×5 nm².

trachtung von Graphit durch Tománek *et al.* einig, dass für (0001)-Oberflächen in der Regel nur die Kohlenstoffatome auf β -Plätzen als topographische Erhebungen abgebildet werden [225, 226]. In den ersten unter Ultrahochvakuumbedingungen gewonnenen Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen waren die Oberflächenmaxima nämlich – aufgrund einer Fehlinterpretation – noch den C-Atomen auf den α -Plätzen zugeschrieben worden [227]. Kohlenstoffatome auf β -Plätzen gelten auch als bevorzugte Adsorptionsstellen für Atome und Dimere [217, 228], weswegen der in der Abbildung 5.12 auszumachende Defekt an genau solch einem Platz lokalisiert ist. Denkt man sich die Fehlstelle weg, entspricht die gezeigte STM-Aufnahme der Topographie einer perfekten HOPG(0001)-Oberfläche, wie man sie mit einer einatomigen Spitze erhält [229]. Dies ist aber nicht das einzige Erscheinungsbild, das eine derart orientierte Graphitschicht an den Tag legen kann. Mizes *et al.* und auch Yao *et al.* berichten über unterschiedlichste Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen von HOPG und erklären diese mit Mehrfachspitzeneffekten [213, 229], während K. Kobayashi und M.

Tsukada anomale STM-Abbildungen von Graphit(0001)-Oberflächen darauf zurückführen, dass nicht alle elektronischen Niveaus der Spitze zum Tunnelprozess beitragen [230]. Ein Rasterkraftmikroskop hingegen sollte prinzipiell in der Lage sein, alle Kohlenstoffatome einer HOPG(0001)-Oberfläche sichtbar zu machen und nicht nur jedes zweite. Trotzdem beobachtet man in Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen, die im statischen Modus bei konstanter Verbiegung des auf der Oberfläche aufliegenden Cantilevers aufgezeichnet worden sind, topographische Erhebungen, die etwa 2.5 \AA weit auseinanderliegen [231, 232], was an der Stick-slip-Bewegung der Spitze über die Oberfläche während des Rasterns liegt [233]. Aber auch im dynamischen Modus, in dem derartige Reibungseffekte keine Rolle spielen, erhält man im Normalfall, das heißt, im repulsiven Modus, selbst bei tiefen Temperaturen nicht das erwartete Abbild der Anordnung von Kohlenstoffatomen in Sechsringen mit einer Kantenlänge von 1.42 \AA , sondern Aufnahmen analog zu denen, die ein STM oder AFM, betrieben im Kontaktmodus, liefern [234, 235]. Eine nachfolgend entwickelte Theorie von Hölcher *et al.* belegt, dass für die Graphit(0001)-Oberfläche die simple Annahme, dass Atome im dynamischen Modus rasterkraftmikroskopisch als Erhebungen erfasst werden, nicht zutrifft [236]. In diesem Ausnahmefall werden die Kohlenstoffatome als Minima abgebildet, und die Maxima in der Topographie gehören zu den Zentren der Kohlenstoffsechsringe. Führt man also bei einer im dynamischen Modus gewonnenen Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme eine Inversion des Kontrasts durch, erhält man das mit der Erwartung übereinstimmende Abbild der atomaren Oberfläche. Das besagte Erklärungsmodell erlaubt es ebenfalls, Linienprofile zu simulieren, aus denen die atomare Höhenkorugation abgelesen werden kann. Da es jedoch nur für kontaktlose Rasterkraftmikroskopie gültig ist, kann es nicht zur Beurteilung einer im Rastertunnelmikroskopie-Experiment ermittelten Korugation herangezogen werden. Generell ist die mit einem STM auf einer HOPG(0001)-Oberfläche gemessene Höhenkorugation abhängig von der Wahl der einstellbaren Parameter, die die Größe des Tunnelwiderstands bestimmen. Diesbezüglich kann man in Einklang mit Feststellungen anderer Experimentatoren folgende Beobachtungen machen:

- Je größer man bei gleichem Tunnelstrom die Tunnelspannung wählt, desto kleiner fallen die Höhenunterschiede im Linienprofil aus [227].
- Die Korugationsamplitude nimmt bei gleichbleibender Tunnelspannung mit Erhöhung des Tunnelstroms zu [237].

Wie oben bereits erwähnt, treten entlang des blauen Pfeils in der Abbildung 5.12 in der atomaren Korugation Höhenunterschiede von bis zu 1 \AA auf. Dieser Maximalwert überschreitet sowohl die theoretisch vorhergesagte Korugation der Gesamtladungsdichte von 0.2 \AA als auch nur geringfügig die der lokalen Zustandsdichte von 0.8 \AA [237], so dass im vorliegenden Fall möglicherweise noch andere Effekte zur Abbildung der Oberflächentopographie von Graphit beigetragen haben. Soler *et al.* schreiben überdurchschnittlich hohe Korugationsamplituden von bis zu 8 \AA elastischen Deformationen der Graphitoberfläche zu, die durch zwischenatomare Kräfte zwischen Spitze und Probe hervorgerufen werden und die elektronisch basierte Höhenkorugation verstärken [237]. In der Tat sind für die rastertunnelmikroskopische Aufnahme von HOPG(0001)-Oberflächen mit atomarer Auflösung unter Umgebungsbedingungen Kräfte zwischen 10^{-7} und 10^{-6} N erforderlich, um eine

Platin-Spitze mit 13 %-igem Rhodiumanteil durch eine eventuell vorhandene Kontaminationsschicht zu drücken und sie so nah an die Graphitoberfläche zu bringen, dass der Tunnelprozess stattfinden kann [238]. Den dann einsetzenden Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe kann nach Auffassung von J. B. Pethica infolge der starken Beanspruchung keine nur aus einem Atom bestehende Spitze Stand halten – wie es in Referenz [237] postuliert wird, weswegen man in [239] atomare Abbildungen von HOPG(0001)-Oberflächen, die erhöhte Korrugationsamplituden aufweisen, auf ein Rastern mit einer Mikroflocke Graphit an der STM-Spitze zurückführt. Entgegen dieser Interpretation vermuten Mamin *et al.* und Morita *et al.* oben bereits erwähnte Kontaminations- beziehungsweise eine Staubschicht als Vermittler für die zwischen Probe und Spitze auftretenden Kräfte [223, 240] und die damit verbundenen Höhenunterschiede von weit mehr als 0.8 Å, was dem sich aus der lokalen Zustandsdichte ergebendem Wert entspricht. Für Messungen an Luft wurden in den entsprechenden Experimenten atomare Korrugationsamplituden zwischen 4 und 24 Å gefunden, während die für das Rastern unter extrem sauberen Bedingungen (die Probe war ins Ultrahochvakuum eingeschleust, dort eine Stunde lang auf 1000°C geheizt und die Spitze durch Feldemission bei 500 V gereinigt worden) festgestellten Höhenunterschiede laut der Referenz [223] maximal 0.9 Å betragen hatten. Die letztgenannte Korrugationsamplitude ist also von vergleichbarer Größe wie die für die in der vorliegenden Arbeit präsentierte Rastertunnelmikroskopie-Aufnahme (s. Höhenprofil der Abbildung 5.12). Da diese unter Ultrahochvakuumbedingungen aufgenommen wurde und zudem nur einen Punktdefekt aufweist, ist davon auszugehen, dass die gemessene Korrugationsamplitude von etwa 1 Å im Rahmen der Messungenauigkeit lediglich die Auswirkungen der lokalen Zustandsdichte widerspiegelt. Die Seltenheit, mit der nur vereinzelt Defekte auftreten, und die moderate gemessene Höhenkorrugation rechtfertigen die *ex situ*-Präparation von HOPG(0001)-Oberflächen für die Deposition von molekularen Magneten, wie sie zu Beginn des Kapitels 8 beschrieben wird.

Benutzt man HOPG(0001)-Oberflächen in Rastertunnelmikroskopie-Experimenten als Substrat sollte man sich neben den bereits dargelegten Charakteristika einer weiteren Tatsache bewusst sein, die zum Zeitpunkt, als die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, leider noch nicht so klar war, wie sie an dieser Stelle erscheint. Unter gewissen Umständen ist es durchaus nicht unwahrscheinlich, dass sich Überstrukturen ausbilden, die die atomare Periodizität überlagern (vgl. STM-Aufnahme in der Abbildung 5.13 oben links). Es wird allgemein angenommen, dass Übergitter auf Graphit die direkte Folge einer elektronischen Wechselwirkungen zwischen der obersten Graphenschicht mit dem Volumen und kein ursprünglich topographisches Merkmal sind [241]. Daher können sie ein Problem für die Interpretation von Abbildungen auf HOPG deponierter Moleküle mittels eines STMs darstellen – insbesondere, wenn sich die Adsorbate mit gleicher Symmetrie und Periodizität auf dem Substrat anordnen wie die Überstrukturen selbst [241–243]. Dies ist auch eine Schwierigkeit bei der rastertunnelmikroskopischen Untersuchung des Systems $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG(0001) (s. Kapitel 8). Hochsymmetrische Gebilde dieser Cluster werden auf einem Substrat angestrebt, welches solch störende Oberflächenformen ausbilden kann. Andererseits können derartige Überstrukturen aber auch von Vorteil für die Adsorptionsexperimente mit den im Durchmesser etwa 2.5 nm großen Kepleratkugeln sein, weil die Periodizitäten vieler auf Graphit beobachteter Überstrukturen von vergleichbarer Größe

ße sind. Während Cervenka *et al.* [242] und Pong *et al.* [241] diese Möglichkeit ebenfalls in Betracht ziehen, konnten Xhie *et al.* für die Adsorption von Kobaltpartikeln bereits 1993 zeigen, dass sich diese bevorzugt an Stellen anlagern, die Maxima in der Oberflächentopographie des Übergitters darstellen [244]. Im Hinblick auf das Aufbringen von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG(0001)-Oberflächen ist es unerheblich, dass Graphit-Interkalationsverbindungen häufig Überstrukturen mit einer Gitterkonstanten doppelt oder $\sqrt{3}$ -fach so groß wie für Graphit ($a_0 = 0.246$ nm) bilden [241, 245], da es unmöglich ist, dass sich die molekularen Magnete im Volumen einlagern. Ebenso kann die durch Störung der Ladungsdichte nahe Stufen, Punktdefekten und Korngrenzen, sich meist nur auf einen Bereich von wenigen Nanometern beschränkende $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Struktur [218, 219, 241, 242, 246–249] hier außer Acht gelassen werden, da Verwechslungen mit einer symmetrischen Anordnung von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG wegen der geringen Periodizität von weniger als 0.5 nm auszuschließen sind. Chen *et al.* haben Übergitter mit Periodizitäten von 2.5 bis zu 17 nm gefunden, die bei entsprechend kleiner Wahl des Rasterbereichs sowohl mit einem STM als auch mit einem AFM gleichzeitig mit der atomar aufgelösten Graphitoberfläche abgebildet werden konnten [250]. Allerdings war das HOPG von minderer Qualität als das im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzte und zudem mit 1.8 MeV-Elektronen beschossen worden. Es ist daher nicht auszuschließen, dass der Eintrag solch hoher Energie ins Volumen für die beobachteten Oberflächenmodifikationen ausschlaggebend gewesen ist. Von besonderem Interesse für das Aufbringen molekularer Magnete auf Graphit aus Lösung sind daher nur solche Arbeiten, die Schlüsse aus Untersuchungen unbeeinflusster oder aber mit Molekülen versetzter HOPG(0001)-Oberflächen zulassen. Ergebnisse hieraus sind in der Tabelle 5.1 zusammengefasst, wo neben den Tunnelparametern U_T und I_T , die gemessene Periodizität der Überstruktur sowie ihre Korrugation (falls ermittelt) aufgelistet sind. Außer in den Referenzen [251] und [252], von denen sich die zweitgenannte als einzige in der Tabelle 5.1 mit den durch das gezielte Aufbringen von Molekülen induzierten Auswirkungen auf HOPG(0001)-Oberflächen befasst, weisen gezeigte Rastertunnelmikroskopie-Bilder und Höhenprofile neben dem jeweils beobachteten Übergitter simultan auch das unterliegende atomare Kohlenstoffgitter auf. Sofern es den Autoren möglich war, beide Korrugationsamplituden zu ermitteln, oder sofern man Werte hierfür aus den veröffentlichten Abbildungen selbst ableiten konnte, ließ sich durch Verhältnisbildung der Faktor bestimmen, mit dem man die Höhe der atomaren Korrugation multiplizieren muss, um auf die Zahlenwerte in der fünften Spalte der Tabelle 5.1 zu kommen. Diese Verstärkungsfaktoren für die atomare Korrugation sind in der letzten Spalte eingetragen und zeigen bis auf eine Ausnahme, dass die Korrugation des Übergitters stets mindestens 2.5-mal stärker ausgeprägt ist als die der atomaren Anordnung. Lediglich J. Osing und I. V. Shvets finden ein Verhältnis, das kleiner als 1 ist [253]. Allerdings liefern diese Autoren auch eine von allen anderen Erklärungen abweichende Deutung für ihre Beobachtungen, indem sie diese auf Volumendefekte im Graphitkristall zurückführen, so dass es sich bei dem von ihnen vorgefundenen periodischen Gitter wohl um eine Ausnahmeerscheinung handelt. Weit verbreitet und auch beispielsweise von Kuwabara *et al.* und Rong *et al.* experimentell verifiziert [211, 254] ist die Annahme, dass es sich bei den meisten der beobachteten Überstrukturen um Moiré-Rotationsmuster handelt, die durch eine Fehlorientierung zwischen den beiden obersten Graphenschichten entstehen [241]. Bei diesem im Jahr 1990 erstmals vorgebrachtem Interpretationsansatz geht man davon aus, dass sich Übergitter hexagonaler Struktur mit einer

Periodizität $D = 0.246 \text{ nm}/(2 \sin(\theta/2))$ dort auf einer HOPG(0001)-Oberfläche finden lassen, wo die AB-Stapelfolge des Schichtkristalls durch eine um den Winkel θ verdreht aufliegende Graphitlage (C-layer in der Abbildung 5.13) terminiert wird [254].

Tabelle 5.1: Tunnelparameter für die Abbildung von hexagonalen Überstrukturen auf HOPG(0001)-Oberflächen, über die in der Literatur berichtet worden sind, und die gemessenen Gitterperiodizitäten und Höhenkorruptionen.

Referenz	U_T in mV	I_T in nA	Periodizität in nm	Korruption in nm	Verstärkungsfaktor für atomare Korruption
[249]	–	–	1.76	–	–
[249]	–	–	2.17	–	–
[255]	10	3	1.5	0.2	–
[254]	75	1	ca. 7.7	1.0 – 1.5	–
[254]	22 oder 102	1	ca. 7.7	1.0 – 1.5	ca. 5
[243]	100	1	3.5	–	–
[244]	–500 – +200	4.5	3.8	unklar	4 – 5
[211]	490	2.3	6.6	–	–
[211]	72	5.6	6.6	0.26	4.3
[211]	535	5.6	6.6	0.10	2.5
[253]	100	2	8.2	ca. 0.085	ca. 0.7
[253]	100	0.1	8.2	0	–
[256]	43	0.19	11.7 – 12.4	–	–
[256]	80	0.35	11.7 – 12.4	–	–
[256]	50	1.20	11.7 – 12.4	–	–
[256]	33	0.40	6.0	–	–
[251]	100	1	14.8	0.21	–
[251]	100	1	10.5	0.2	–
[251]	100	1	5.0	0.5	–
[252]	–	–	11.0	2	–

In der Abbildung 5.13, die aus Bildern aus der Referenz [244] zusammengesetzt worden ist, ist eine Situation dargestellt, in der der Drehwinkel 3.5° beträgt, woraus $D \approx 4$ nm resultiert. Die Ecken des rot eingezeichneten Sechsecks werden in alternierender Folge von M- α - und M- β -Zentren besetzt. Erstere bilden die Mittelpunkte der von unterbrochenen Linien eingekreisten Bereiche. Hier wird jedes Kohlenstoffatom der A-Lage, welches sich auf einem β -Platz befindet, ganz oder teilweise von einem Kohlenstoffatom der darüberliegenden Schicht abgedeckt. Ferner gibt es in diesen Gebieten der C-Lage auch Kohlenstoffatome ohne direkten Nachbarn unter sich, die in rastertunnelmikroskopischen Abbildungen als helles hexagonales Graphitgitter neben der Moiré-Struktur zu erkennen sind (vgl. STM-Bild links neben der schematischen Zeichnung). Dasselbe gilt für einige Atome in den Bereichen um die M- β -Zentren (in der Abbildung 5.13 mit durchgezogenen Linien schwarz eingekreist),

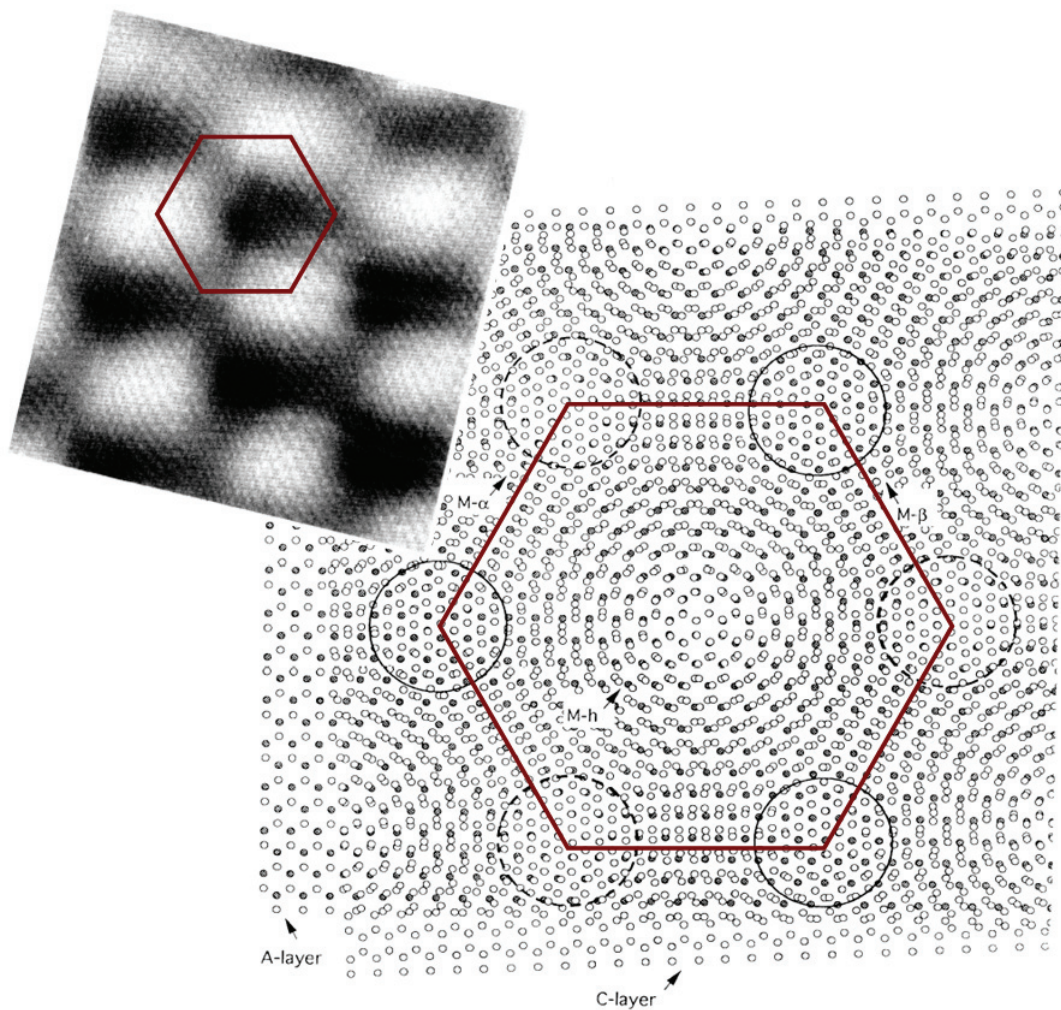


Abbildung 5.13: STM-Aufnahme eines 10×10 nm² großen Bereichs einer HOPG(0001)-Oberfläche mit Überstruktur und Erklärungsmodell für die simultan mögliche Abbildung von atomarem und Übergitter mit einem Rastertunnelmikroskop, beides entnommen aus [244].

während die anderen alle Kohlenstoffatome auf α -Plätzen der A-Lage mindestens partiell überlagern. Den Mittelpunkt des Hexagons bildet die Stelle M-h, in deren Umgebung Kohlenstoffatome der Deckschicht entweder über darunter befindlichen Kohlenstoffatomen auf α - oder β -Plätzen zu liegen kommen. Folglich haben Überstrukturen auf Graphit – genau wie es für „normale“ HOPG(0001)-Oberflächen der Fall ist – drei ausgezeichnete Bereiche, die unterschiedlich stark zum Kontrast in STM-Aufnahmen beitragen. Am dunkelsten sollten nach dem Erklärungsmodell von Xhie *et al.* die M-h-Zentren und ihre Umgebung sein, am hellsten die Stellen um M- β , während für die Gebiete um M- α eine mittlere Helligkeit erwartet wird [244]. Außerdem muss bei der Abbildung eines solchen Moiré-Rotationsmusters auch stets gleichzeitig das atomare Graphitgitter in der STM-Aufnahme auszumachen sein, sofern experimentelle Einschränkungen dies nicht verhindern. Dass in den in ihrer Veröffentlichung gezeigten Topographien das atomare Gitter neben dem Übergitter fehlt, führen Oden *et al.* auf das limitierte Auflösungsvermögen des verwendeten Scankopfes zurück [251], während dieses Ausbleiben bei Lyding *et al.* aus einem anderen Grund nicht verwunderlich ist [252]. Letztere hatten schließlich Phosphor-Wolfram-Säure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$) in Methanol (CH_3OH) auf Graphit aufgebracht und eine Struktur aus hexagonal im Abstand von 11 nm angeordneten 2 nm hohen Oberflächenerhebungen auf dem Substrat nachgewiesen und auf den Kontakt mit der Flüssigkeit zurückgeführt. In diesem Zusammenhang werden in der betreffenden Veröffentlichung die Unterwanderung der obersten Graphenschicht durch Methanol und/oder die Säure, die Auswirkungen der Oberflächenspannung der Methanol-Säure-Schicht oder eine Reduktion der Elektronenkonfiguration von in der Säure enthaltenem Wolfram und die Wechselwirkungen von Methanol mit den so gebildeten Säureanionen als mögliche Ursachen für die gemachten Beobachtungen in Erwägung gezogen [252]. Ein wesentliches Merkmal, um hochsymmetrische Adsorbatschichten von ausgebildeten Überstrukturen zu unterscheiden, ist demnach die simultane Abbildbarkeit der Kohlenstoffatome des unterliegenden HOPG-Substrats. Hat sich wirklich eine wohlgeordnete Molekülschicht auf der Graphit(0001)-Oberfläche gebildet, so ist wegen ihrer Dicke eine gleichzeitige Visualisierung von darunter befindlichen C-Atomen nicht mehr möglich. Ferner sollten Oberflächengitter, die ihren Ursprung in der lokalen Zustandsdichte und nicht in der atomaren Anordnung haben und daher eine – genau wie Graphit selbst – vom Tunnelwiderstand abhängige Korrugationsamplitude aufweisen [211, 243, 253], mit einem Rasterkraftmikroskop nicht abbildbar sein. Über entsprechende Beobachtungen berichten Cervenka *et al.* und Hahn *et al.* für defektinduzierte $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Strukturen [242, 248].

Die einfache präparative Vorbereitung sauberer HOPG(0001)-Oberflächen und ihre bekanntermaßen ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber Umgebungseinflüssen haben uns dazu bewogen, im Rahmen der vorliegenden Arbeit Graphitoberflächen mit (0001)-Orientierung als Trägermaterial für Adsorptionsexperimente mit $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ zu wählen. Zur eindeutigen Unterscheidung von Moiré-Rotationsmustern, die durch die Verdrehung von Graphenschichten gegeneinander entstanden sind, von wohlgeordneten Schichten molekularer Magnete auf dem Substrat waren die aufgenommenen STM-Topographien meistens leider nicht hochauflösend genug und/oder zu stark verrauscht, wie die entsprechenden Abbildungen im Kapitel 8 belegen.

5.3 Die Lösungsmittel

Um die zu deponierenden Moleküle in Lösung zu bringen, bedarf es geeigneter Lösungsmittel. Um nicht aus Unwissenheit zu einer Flüssigkeit zu greifen, die die molekulare Struktur des zu lösenden Feststoffs mit einem einhergehenden Verlust der magnetischen Eigenschaften zerstört, wurden bei der Wahl des Lösungsmittels Chemiker um Rat gefragt. Galvinoxyl wurde als Adsorbens von Prof. Dr. P. Jaitner vorgeschlagen, der zur Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel riet. Bei $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ und Ti_4 erfolgte die Beratung durch an der Synthese beteiligter Wissenschaftler, namentlich Prof. Dr. P. Kögerler und Prof. Dr. T. Glaser, so dass die Molybdän-Eisen-Cluster in Milli-Q-Wasser gelöst wurden, während für den Titankomplex Dichlormethan (CH_2Cl_2) zum Einsatz kam. Im Folgenden wird sich auf die kurze Beschreibung von Ethanol und Milli-Q-Wasser beschränkt.

5.3.1 Ethanol

Das einwertige Ethanol, auch Ethylalkohol genannt, mit der Summenformel $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, an die man sich, wenn man sie von rechts nach links betrachtet, mit dem Merkspruch „**H**err **O**ber, **5** **H**elle, **2** **C**orn!“ leicht erinnern kann, ist der bekannteste Vertreter der Gruppe organisch-chemischer Verbindungen der aliphatisch oder aromatischen Reihe, in denen ein Wasserstoffatom durch eine Hydroxidgruppe ($-\text{OH}$) ersetzt ist. Für die Experimente im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Lösungsmittels in analysenreiner Qualität beim Chemikalienvertrieb KMF Laborchemie (Lohmar, Deutschland) gekauft. Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit mit charakteristischem stechendem Geruch und dem Eigengeschmack von Trinkalkohol, die sich aufgrund ihres Dampfdrucks im Vakuum schnell verflüchtigen sollte. Wegen des niedrigen Flammpunkts (13°C) ist reines, flüssiges Ethanol leicht entzündlich. Die entsprechende Temperatur für das Gas liegt zwischen 400 und 500°C (Streichholztemperatur). Die Größe eines Einzelmoleküls (vgl. Abbildung 5.14) kann aus gemessenen (s. Tabelle 5.2) und berechneten Bindungslängen (d) und -winkeln (Θ) [257, 258] unter Berücksichtigung der van der Waals-Radien der Atome durch einen Wert von 0.55 nm für die lange und 0.35 nm für die kurze Achse beschrieben werden [259].

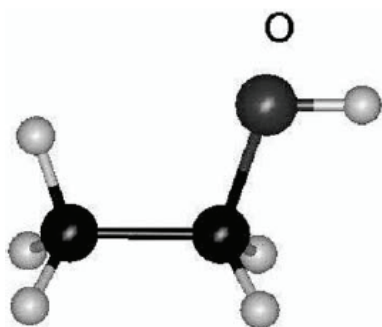


Abbildung 5.14: Struktur eines freien Ethanolmoleküls, entnommen aus [257].

Tabelle 5.2: Bindungslängen und -winkel im freien Ethanolmolekül, zusammengetragen aus [257, 258].

Messgröße	Messwert
$d(\text{O}-\text{H})$	0.97 \AA
$d(\text{C}-\text{O})$	1.43 \AA
$d(\text{C}-\text{C})$	1.51 \AA
$d(\text{C}-\text{H})$	1.09 \AA bzw. 1.10 \AA
$\Theta(\text{C}-\text{C}-\text{O})$	107.8°
$\Theta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	105.0°
$\Theta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$	110.0° bzw. 111.0°

5.3.2 Milli-Q-Wasser

Wasser (H_2O) in der Anlage zu haben, ist für jeden Oberflächenphysiker ein Graus, da es sich von den Wänden nur schwer wieder durch mindestens 24-stündiges Heizen auf Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur, die unter Atmosphärendruck 100°C beträgt, entfernen lässt. Daher erscheint es paradox, dieses als Lösungsmittel für das Aufbringen von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG zu verwenden. Durch die *ex situ* erfolgte Präparation durch Auftropfen und das Abwarten vor dem Schleusen, bis die Oberfläche trocken ist, können Einträge größerer Wassermengen in die Apparatur – wie es unter Verwendung der Pulsventiltechnik der Fall wäre – vermieden werden, was bezüglich der Erhaltung des vorherrschenden Ultrahochvakuums einen guten Kompromiss darstellt. Benutzt wurde natürlich nicht einfaches Leitungswasser, sondern durch intensive Behandlung gewonnenes Reinstwasser mit so gut wie keinen enthaltenen Salzen, organischen und pyrogenen Verbindungen, Sauerstoff, Schwebstoffen oder Bakterien [260], das freundlicherweise von der Technischen Chemie am Campus Essen mittels einer Aufbereitungsstation erzeugt und zur Verfügung gestellt wurde. Daher wird von diesem Lösungsmittel – wie es auch sonst hin und wieder üblich ist [261] – im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Milli-Q-Wasser geschrieben. Partikelarmut und weitestgehende Ionenfreiheit (Widerstand bei 25°C : zwischen 10 und $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$, dementsprechende Leitfähigkeit: zwischen 0.1000 und $0.0555\text{ }\mu\text{S/cm}$) zeichnen die farblose Flüssigkeit aus [262] und lassen hoffen, dass von ihr keine störenden Einflüsse in Rastersondenmikroskopie-Aufnahmen zu erwarten sind. Günstig erscheint diesbezüglich auch, dass einzelne Wassermoleküle selbst kleine Teilchen sind. Diese vereinigen sich zwar über Wasserstoffbrückenbindungen gerne zu größeren Gebilden, was aber in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen experimentell nicht beobachtet werden konnte. Wasser ist also weder im flüssigen noch im festen Zustand monomer, sondern polymer, und liegt nur im Gas in einzelnen Molekülen vor, wie die Abbildung 5.15 eines zeigt. Charakterisiert werden kann die spiegelsymmetrische Struktur durch den einzig vorkommenden Winkel und den Abstand vom Zentrum eines H-Atoms zum Mittelpunkt des O-Atoms. Diese beiden Größen aus [263] sind in der Tabelle 5.3 aufgeführt.



Abbildung 5.15: Struktur eines freien Wassermoleküls.

Tabelle 5.3: Bindungslängen und -winkel im freien Wassermolekül, gemäß [263].

Größe	Näherungswert
$d(\text{O-H})$	$0.98\text{ }\text{\AA}$
$\Theta(\text{H-O-H})$	105.0°

Kapitel 6

Auswirkungen von Ethanol auf KBr(100)-Oberflächen

Wenn das Aufbringen von Molekülen auf ein gewähltes Substrat bedingt durch die Wahl der Präparationsmethode nur in Kombination mit einem geeigneten Lösungsmittel, welches als Trägersubstanz für die zu deponierenden Moleküle dient, erfolgen kann, ist es unerlässlich, sich zunächst mit etwaigen Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Substratoberfläche zu beschäftigen. Schließlich sollte man Kenntnis über die vom Lösungsmittel allein verursachten Strukturmodifikationen haben, um hiervon Veränderungen der Oberfläche durch die Deposition von im Lösungsmittel gelösten Molekülen unterscheiden zu können. Dies trifft sowohl für die Anwendung der Pulsventiltechnik zu, die stets zu einem Eintrag großer Mengen Lösungsmittelmoleküle in die Präparationskammer führt (vgl. Abschnitt 4.2 im vierten Kapitel der vorliegenden Arbeit), als auch für jede unter Umgebungsbedingungen durchgeführte Probenpräparation, bei der das Lösungsmittel mit den darin gelösten, aufzubringenden Molekülen in direkten Kontakt mit dem Substrat kommt.

Für lösungsmittelinduzierte Effekte sind folgende Szenarien denkbar:

1. Das Lösungsmittel wechselwirkt nicht mit dem Substrat, erkennbar an einer unveränderten Oberfläche.
2. Das Lösungsmittel wechselwirkt derart mit dem Substrat, dass die Oberfläche mit Clustern, Inseln, Mono- oder Multilagenn von Lösungsmittelmolekülen bedeckt wird (Adsorption).
3. Das Lösungsmittel wechselwirkt derart mit dem Substrat, dass die ursprüngliche Ordnung der Oberfläche durch Abtragungsprozesse (Ätzen, Desorption) zerstört wird.

Zweifelsohne ist für den Experimentator im Hinblick auf die Interpretation der Messergebnisse der erste Fall der wünschenswerteste, weil die Substratoberfläche trotz des Lösungsmittels intakt bleibt. Jegliche Veränderung, die sich dann nach dem Aufbringen des Lösungsmittels mit darin gelösten Molekülen zeigt, rührt eindeutig von den zu deponierenden Molekülen her. Der zweite wie auch dritte Fall erscheinen auf den ersten Blick eher ungünstig, weil das Lösungsmittel allein schon zu Veränderungen der Substratoberfläche führt. Oberflächenmodifikationen müssen aber nicht in jedem Fall für das gezielte Aufbringen von Molekülen hinderlich sein. Man denke hierbei zum Beispiel an die Vorstrukturierung

von Kaliumbromidoberflächen mit (100)-Orientierung durch den senkrechten Beschuss mit niederenergetischen Elektronen, welcher zur Erzeugung monoatomar tiefer, rechteckiger Vertiefungen führt (vgl. Abbildung 5.7). Eine derartige gewollte Modifikation des Substrats erhöht die Zahl an Stufenkanten und den Anteil tiefer gelegener Kristallebenen an der Gesamtoberfläche, womit im Vergleich zu einer nicht zusätzlich behandelten Oberfläche mehr mögliche Adsorptionsstellen zur Verfügung stehen.

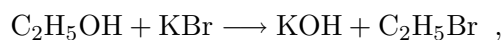
Da es allein durch eine Literaturrecherche nicht möglich gewesen ist, abzuschätzen, welches der drei eingangs aufgeführten Szenarien für die Wechselwirkung des primären Alkohols Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) mit der (100)-Oberfläche eines ionischen Kaliumbromidkristalls (KBr) eintritt (vgl. Abschnitt 6.1), sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Klärung dieses Sachverhaltes umfangreiche Studien angestellt worden. Die Ergebnisse dieser unter verschiedenen Präparations- und Untersuchungsbedingungen durchgeführten Experimente werden anhand von Rasterkraftmikroskopie-Bildern, aufgenommen im TappingModeTM sowie im FM-Modus, in den Abschnitten 6.2 bis 6.5 dieses Kapitels sowohl vorgestellt und analysiert als auch interpretiert.

6.1 Bekannte Tatsachen über Wechselwirkungen zwischen KBr und Ethanol

In diesem Abschnitt des aktuellen Kapitels geht es darum, darzulegen, was bereits über das Zusammenspiel von Ethanol mit Kaliumbromid bekannt ist. Es werden die drei Aspekte Reaktionsfähigkeit von Alkoholen mit Alkalihalogeniden, Löslichkeit von Kaliumbromid in Ethanol und Auflösung von Alkalihalogenidkristallen vor dem Hintergrund des beabsichtigten Aufbringens molekularer Magnete auf Oberflächen beleuchtet und die daraus erwachsene Motivation für die in den sich anschließenden Abschnitten präsentierten Experimente aufgezeigt.

6.1.1 Reaktionsfähigkeit von Alkoholen mit Alkalihalogeniden

Obwohl die Bildung eines Alkalihydroxids wie KOH mit einem Halogenalkan als Nebenprodukt durch die direkte Umsetzung eines Alkohols mit einem entsprechenden Alkalihalogenid auf den ersten Blick rein stöchiometrisch betrachtet durchaus möglich erscheint, kann eine chemische Reaktion, wie zum Beispiel



nicht ablaufen. Ursache hierfür ist, dass die OH-Gruppe des Alkohols eine schlechte Abgangsgruppe darstellt, weil sie in organischen Verbindungen nicht als OH^- -Ion vorliegt, wie es zum Beispiel in Metallhydroxiden der Fall ist, sondern kovalent an das benachbarte Kohlenstoffatom des Alkohols gebunden ist. Folglich führt der Kontakt von Kaliumbromid mit Ethanol nicht zur Herstellung von Kaliumhydroxid unter Bildung von Bromethan, wie es gemäß oben formulierter Reaktionsgleichung der Fall sein müsste. Diese Tatsache begünstigt das im Rahmen der vorliegenden Arbeit angestrebte Vorhaben, den molekularen

Magneten Galvinoxyl mittels der Pulsventiltechnik aus einer Ethanol­lösung auf das Substrat Kaliumbromid aufzubringen, dahingehend, dass eine unerwünschte Zerstörung der Kristalloberfläche aufgrund der stark ätzenden Wirkung von Kaliumhydroxid, welches im Übrigen auch unter dem Namen Ätzkali bekannt ist, nicht zu erwarten ist.

6.1.2 Löslichkeit von Kaliumbromid in Ethanol

Die Löslichkeit von Kaliumbromid in Wasser, Methanol, Ethanol und deren binären Mischungen wurde unter anderem von S. P. Pinho und E. A. Macedo experimentell bei verschiedenen Temperaturen untersucht und durch theoretische Modellierung beschrieben [264]. Die aus Experimenten ermittelten Löslichkeiten von KBr in Wasser, Methanol und Ethanol bei drei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Für alle drei Lösungsmittel nimmt die Löslichkeit von Kaliumbromid in ihnen mit steigender Temperatur zu. Während sich Wasser als gutes Lösungsmittel für KBr erweist, ist die Löslichkeit in den beiden untersuchten Alkoholen erheblich geringer. Nach den tabellierten Ergebnissen löst sich Kaliumbromid bei Raumtemperatur in Methanol ungefähr 20-mal und in Ethanol sogar nur etwa 400-mal schlechter als in Wasser. Ob die relativ schwache Löslichkeit von 0.135 g KBr in 100 g gesättigter Ethanol­lösung bei 298.15 K ausreicht, um eine KBr(100)-Oberfläche nachhaltig so zu schädigen, dass ein gezieltes Aufbringen molekularer Magnete auf das Substrat von vornherein aussichtslos ist, kann ohne mikroskopische Analyse einer mit Ethanol versetzten Kaliumbromidoberfläche allein aus obigen Daten nicht beurteilt werden. Treten keine störenden Oberflächenveränderungen auf, so ist auch unter dem Gesichtspunkt der Löslichkeit von Kaliumbromid in Ethanol grünes Licht für die Präparation von Galvinoxyl auf KBr(100) gegeben.

6.1.3 Auflösung von Alkalihalogenidkristallen

Mit der Auflösung von Kristallen durch Ätzeinflüsse, also dem zu ihrem Wachstum inversen Prozess, beschäftigt sich die Wissenschaft schon seit Ende des vorletzten Jahrhunderts. Welch großes Interesse für diesen Forschungszweig besteht, belegt auch eine, hier nicht gezeigte Graphik aus der von Sangwal im Jahr 1987 unter dem Titel „Etching of Crystals – Theory, Experiment, and Application“ erschienenen Monographie. Diese dokumentiert

Tabelle 6.1: Löslichkeit von Kaliumbromid in Wasser, Methanol und Ethanol bei verschiedenen Temperaturen, angegeben in g KBr pro 100 g gesättigter Lösung nach Referenz [264].

T/K	Wasser	Methanol	Ethanol
298.15	40.713	2.063	0.135
323.15	44.932	2.503	0.185
353.15	48.961	–	0.232

eine von 1950 (bis 1984) nahezu kontinuierlich ansteigende Zahl an Publikationen aus oben genanntem Bereich [265]. Auch für die vorliegende Arbeit ist es wichtig, sich mit diesem Thema, vor allem mit der Auflösung von Kristallen mit Natriumchloridstruktur und dabei im Speziellen mit der Zersetzung der Oberfläche des Alkalihalogenids Kaliumbromid zu befassen. Einflüsse, die einen solchen Prozess begünstigen oder gar auslösen würden, könnten nämlich dem Aufbringen von Galvinoxyl aus Ethanollösung auf KBr(100)-Oberflächen entgegenstehen, wenn sie im Zusammenhang mit der Präparation mit dem Pulsventil stünden.

Erwiesenermaßen führen das Erhitzen von Kristallen bis auf eine ihrem Schmelzpunkt nahe gelegene Temperatur sowie der Kontakt mit einem geeigneten Ätzbad zu Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit [161, 195, 266–282]. Da es für die Probenpräparation mittels der Pulsventiltechnik nicht nötig ist, das zu besprühende Substrat zu erhitzen, sind die Auswirkungen von Wärmezufuhr auf eine Kristalloberfläche hier nicht von Belang. Anders sieht es jedoch mit von Lösungsmitteln hervorgerufenen Modifikationen der Oberfläche aus. Im Rahmen dieser Arbeit ist daher zu klären, ob das organische Lösungsmittel Ethanol eine frisch gespaltene KBr(100)-Oberfläche für die darauf beabsichtigte Deponierung von Galvinoxylmolekülen ungeeignet macht. Eine Literaturrecherche über die Wechselwirkungen von Kristallen mit Natriumchloridstruktur mit verschiedenen Flüssigchemikalien zeigt, dass Säuren wie H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH und HCOOH oder auf vorwiegend anorganischen Säuren basierende Lösungen sowie wässrige Lösungen verschiedener anorganischer Salze (ebenfalls mit Säurecharakter) Magnesiumoxidkristalle (MgO) zu ätzen vermögen [279–282]. Für Alkalihalogenidkristalle, wie zum Beispiel Natrium- und Kaliumchlorid (NaCl und KCl), Lithiumfluorid (LiF) oder Kaliumbromid (KBr) sind oft Alkohole oder organischen Säuren mit einem Zusatz anorganischer Salze als Inhibitor das Mittel der Wahl, wenn man die ursprüngliche Mikromorphologie verändern möchte [265, 273, 276, 277]. Aber auch Mischungen verschiedener organischer Lösungsmittel im geeigneten Verhältnis zueinander können strukturelle Veränderungen kristalliner Oberflächen bewirken. Dies gilt insbesondere für das Ätzen von Kaliumbromidoberflächen unterschiedlicher Orientierung [275, 277]. So schlagen beispielsweise Patel und Agarwal vor [275], einen entlang der (100)-Oberfläche frisch gespaltenen Kaliumbromidkristall für vier Minuten in eine Ätzlösung, bestehend aus 10 ml analysenreinem Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ abs.), 0.5 ml n-Butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), 0.1 ml Formaldehyd (HCHO) und 0.1 ml destilliertem Wasser (H_2O) zu geben, um in der Oberfläche, welche während des Ätzens in Kontakt mit dem Boden des Becherglases gewesen ist, spiralförmige Ätzmuster, wie sie die Abbildung 6.1 zeigt, zu erzeugen. Eine in derselben Veröffentlichung gemachte Anmerkung bezüglich der Wahl einer für KBr(100)-Oberflächen geeigneten Ätzmischung lässt darauf schließen, dass die Autoren auch jeden einzelnen Bestandteil oben genannter Komposition als Ätzmittel ausprobiert und anschließend keine Ätzmuster in der Oberfläche gefunden haben. Demnach sollte Ethanol einer Kaliumbromidoberfläche mit (100)-Orientierung nichts anhaben können, was von großem Vorteil für die im Rahmen dieser Arbeit geplanten Experimente mit Galvinoxyl wäre. Nichtsdestotrotz sollte man sich hierauf nicht verlassen und selbst den Nachweis über eine mögliche Wechselwirkung zwischen Ethanol und Kaliumbromid führen, denn oft zeigen sich im Experiment Ergebnisse, die man nicht erwartet hätte. Eine solche Beobachtung haben auch MacPherson *et al.* gemacht, als sie die elektrochemische Zersetzung einer KBr(100)-Oberfläche, welche sich während der Messung in einer an Kaliumbromid



Abbildung 6.1: In einer KBr(100)-Oberfläche erzeugtes spiralförmiges Ätzmuster, Photomikroskopie entnommen aus [275].

gesättigten Acetonitrilösung befunden hat, *in situ* mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht haben. Wider Erwarten kam es auch ohne Anlegen der eigentlich dazu erforderlichen Spannung zu einer Auflösung der ursprünglich atomar glatten Oberfläche [278]. Um eine mit Ethanol in Kontakt gestandene KBr(100)-Oberfläche hinreichend gut charakterisieren zu können, wurden daher im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl an Experimenten durchgeführt, deren Ergebnisse in den kommenden Abschnitten dieses Kapitels präsentiert werden.

6.2 Einfluss von Ethanol auf Kaliumbromid unter Umgebungsbedingungen

Zunächst wurde der Einfluss von analysenreinem Ethanol auf eine frische gespaltene KBr(100)-Oberfläche unter Umgebungsbedingungen, das heißt, bei Raumtemperatur und unter normalem Atmosphärendruck, studiert. Dazu wurde die in der Mikroelektronik häufig angewandte Rotationsbeschichtung (*spin coating*) als Präparationsverfahren für das Aufbringen des Alkohols auf die Alkalihalogenidkristalloberfläche benutzt. Wie in Referenz [283] zur Erzeugung hochqualitativer, geordneter Phthalocyaninfilme beschrieben, wird auch in der vorliegenden Arbeit von den beiden möglichen Prozessabläufen derjenige gewählt, bei dem sich das auf dem Drehteller mittels gut haftendem, doppelseitigen Klebeband befestigte Substrat bereits vor dem Auftropfen des Ethanols in Rotation befindet. Bei dem anderen Präparationsgang erfolgt das Versetzen des Substrats in Rotation erst nach dem Aufbringen des Lösungsmittels. Die hier bevorzugte Alternative hat somit den Vorteil, dass sich die Kaliumbromidprobe schon vor dem Kontakt mit Ethanol eine Zeit lang mit konstanter Geschwindigkeit dreht, was unerwünschte Auswirkungen des Lösungsmittels auf die benetzte Oberfläche vor und während der Beschleunigungsphase verhindert. Im Anschluss an

das Auftropfen von üblicherweise fünf bis sechs Tropfen Ethanol aus einer Einwegpipette auf die KBr(100)-Oberfläche, was etwa 50 bis 60 Mikrolitern des Lösungsmittels entspricht, verbleibt die präparierte Probe noch für ungefähr eine halbe Minute in Rotation, damit die Oberfläche teils durch Verflüchtigen, teils durch Aufschleudern der aufgetragenen Flüssigkeit trocknet. Die drei Schritte des beschriebenen Ablaufs sind in der Abbildung 6.2 schematisch dargestellt.

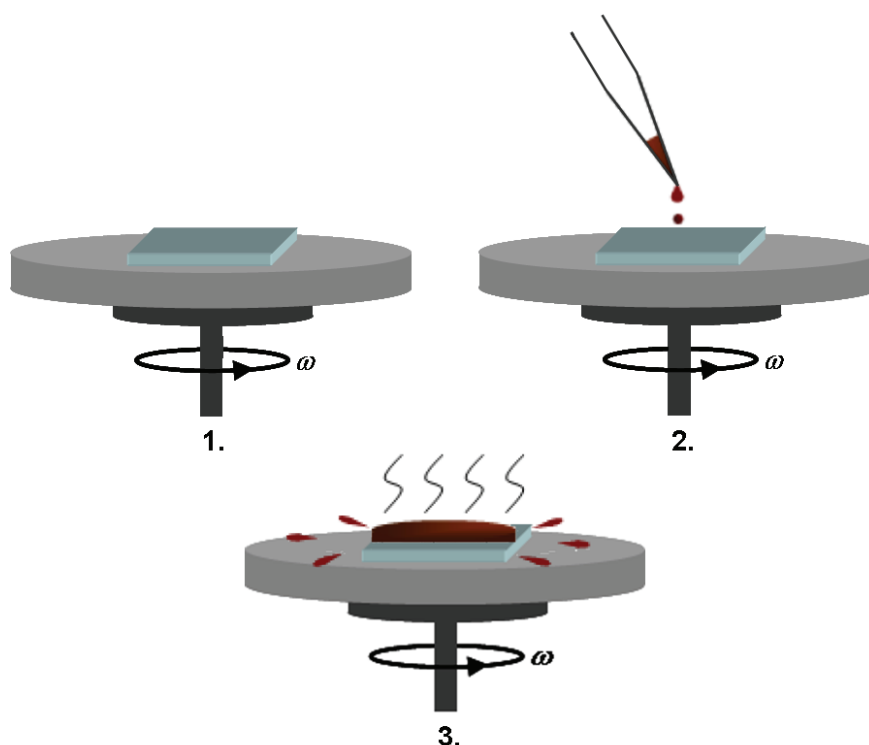


Abbildung 6.2: Prozessablauf der Rotationsbeschichtung: 1. Versetzen der zu präparierenden Probe in Rotation, 2. Auftropfen der gewünschten Menge an Lösung auf das rotierende Substrat, 3. Belassen der frisch präparierten Probe in Rotation zwecks Trocknung der Oberfläche.

Die Wahl der Rotationsbeschichtung zum Studium des Ethanoleinflusses auf Kaliumbromid unter Umgebungsbedingungen liegt unter anderem auch darin begründet, dass die Pulsventiltechnik für das Aufbringen so geringer Lösungsmittelmengen wie $(50 - 60) \mu\text{l}$ Ethanol nicht geeignet ist, wenn auf die Sogwirkung eines Vakuums auf der Austrittsseite der Düsenöffnung verzichtet werden muss. Das *spin coating* stellt aber insofern eine der Pulsinjektion ins Vakuum vergleichbare Präparationsalternative dar, als dass auch hierbei von einer nur kurzen Verweildauer des Lösungsmittels auf der Substratoberfläche ausgegangen werden kann.

6.2.1 Typische Ergebnisse der Rotationsbeschichtung

Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen, wie man sie typischerweise erhält, wenn man eine frisch gespaltene KBr(100)-Oberfläche mit $(50 - 60) \mu\text{l}$ Ethanol betropft, während der

Drehteller mit der Probe darauf bei einer Umdrehungszahl von 5000/min rotiert, beinhalten die Abbildungen 6.3 und 6.4. In beiden Fällen erfolgte die Messung mit einem

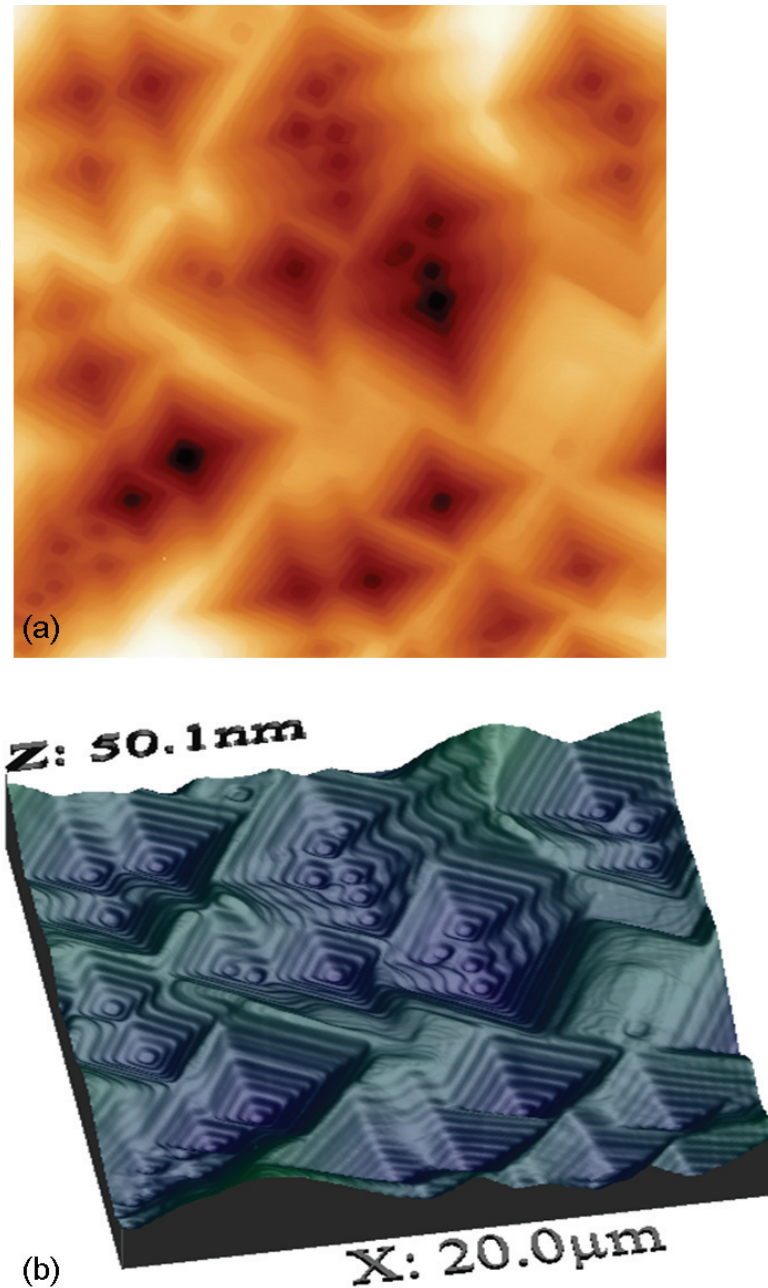


Abbildung 6.3: Topographie einer KBr(100)-Oberfläche nach der Rotationsbeschichtung mit $(50 - 60) \mu\text{l}$ Ethanol in (a) zweidimensionaler Draufsicht und (b) Pseudo-3D-Darstellung, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft. Bildgröße: $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

DimensionTM 3100 Rastersondenmikroskop (D3100 SPM) des Herstellers Digital Instruments Veeco im TappingModeTM an Luft. Die Draufsicht sowie die zugehörige Pseudo-3D-Darstellung des in der Abbildung 6.3 gezeigten $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großen Bereichs der durch Rotationsbeschichtung präparierten Probenoberfläche zeigen, dass schon kleine Mengen analysenreinen Ethanols ausreichen, um eine vormals glatte Kaliumbromidoberfläche mit (100)-Orientierung erheblich zu schädigen. Diese Beobachtung widerlegt die im Unterabschnitt 6.1.3 aus Referenz [275] gezogene Schlussfolgerung, dass eine nur aus Ethanol bestehende Lösung KBr nichts anhaben könne. Nach den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnissen sind Beimengungen von n-Butanol, Formaldehyd und destilliertem Wasser zu dem hier verwendeten Alkohol überflüssig, um Auswirkungen eines Ätzprozesses auf Kaliumbromid sichtbar zu machen.

Augenscheinlich ätzt Ethanol KBr(100)-Oberflächen, was zur Ausbildung unterschiedlich großer und unterschiedlich tiefer Ätzgruben führt (s. Abbildung 6.3). Die laterale Ausdehnung einer einzelnen Ätzgrube lässt sich nur schwer in absoluten Zahlenwerten angeben, da mehrere solche Vertiefungen oft miteinander interferieren, liegt aber in den meisten Fällen im Bereich einiger Mikrometer. Bezeichnend ist, dass alle Ätzgruben so zueinander orientiert liegen, dass die Kanten ihrer Umrisse mit den [100]-Richtungen der Kristalloberfläche zusammenfallen. Die Kaliumbromidoberfläche ist durch den Kontakt mit dem Lösungsmittel nachhaltig so stark geschädigt, dass größere, glatte Bereiche kaum auszumachen sind. Ob die höchstgelegenen Ebenen überhaupt der Oberfläche des Kristalls vor der Präparation entsprechen, ist fraglich, schließlich könnte(n) die oberste(n) Atomlage(n) unter dem Ethanoleinfluss abgetragen oder zurückgetreten sein. Die Pseudo-3D-Darstellung verrät noch mehr über die Folgen der Rotationsbeschichtung. Ihrer z -Skala entnimmt man, dass die Probe nach der Präparation Höhenunterschiede von über 50 nm aufweist. Ferner ist zu erkennen, dass die Grubenwände nicht glatt, sondern gestuft sind. Demnach handelt es sich bei den beobachteten Ätzgruben um inverse Stufenpyramiden. Was die vorliegende Abbildung mangels ausreichender Auflösung nicht zeigt, ist, dass die Stufen selbst noch eine Feinstruktur haben. Hierauf, wie auch auf das Aussehen der Grubenzentren, wird noch an gesonderter Stelle in diesem Kapitel eingegangen werden (s. Unterabschnitt 6.2.5).

Zu den gleichen Schlüssen wie oben kommt man auch durch das Betrachten von Abbildung 6.4, welche einen $10.1 \times 10.1 \mu\text{m}^2$ großen Bereich der Oberfläche der zuvor analysierten Kaliumbromidprobe nach der Rotationsbeschichtung zeigt. Um die Topographie in der Mitte sind die simultan aufgenommenen, zu den sechs im Höhenbild (a) auszumachenden Ätzgruben gehörenden Phasenbilder (b) – (f) angeordnet. Letztere sind zwecks besserer Erkennbarkeit bezüglich (a) im Maßstab 1.5 : 1 dargestellt. Bedingt durch eine höhere Auflösung und/oder ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, liefern Phasenbilder im Allgemeinen zusätzliche Informationen, welche der Topographie auf den ersten Blick nicht zu entnehmen sind, da die Phase der Cantileveroszillation für verschiedene Oberflächeneigenschaften der untersuchten Probe sensitiv ist. Während des Rasterns einer Probenoberfläche können Veränderungen in der elementaren Zusammensetzung oder in der Struktur des zu analysierenden Materials die Wechselwirkung mit der Sonde beeinflussen. Genauso rufen Schwankungen in oberflächennahen Kräften messbare Verschiebungen im von der Sonde kommenden Phasenantwortsignal hervor – sei es durch die lokale Geometrie, Veränderun-

gen in der Kontaminationsschicht, oder durch elektrische oder magnetische Eigenschaften des Untersuchungsobjekts. Im vorliegenden Fall geben die Phasenbilder Auskunft über das Aussehen des Grubeninneren. Die Böden der in der Topographie-Aufnahme etwas asymmetrischer wirkenden Ätzvertiefungen weisen jeweils eine Spirale mit Gegenuhreigersinn auf (vgl. Abbildung 6.4 (b) und (f)), während alle übrigen in flachen Ebenen enden (vgl. Abbildung 6.4 (c), (d) und (e)). Diese Beobachtung wird, wie bereits erwähnt, an anderer Stelle in diesem Kapitel noch differenzierter betrachtet werden (vgl. Unterabschnitt 6.2.5).

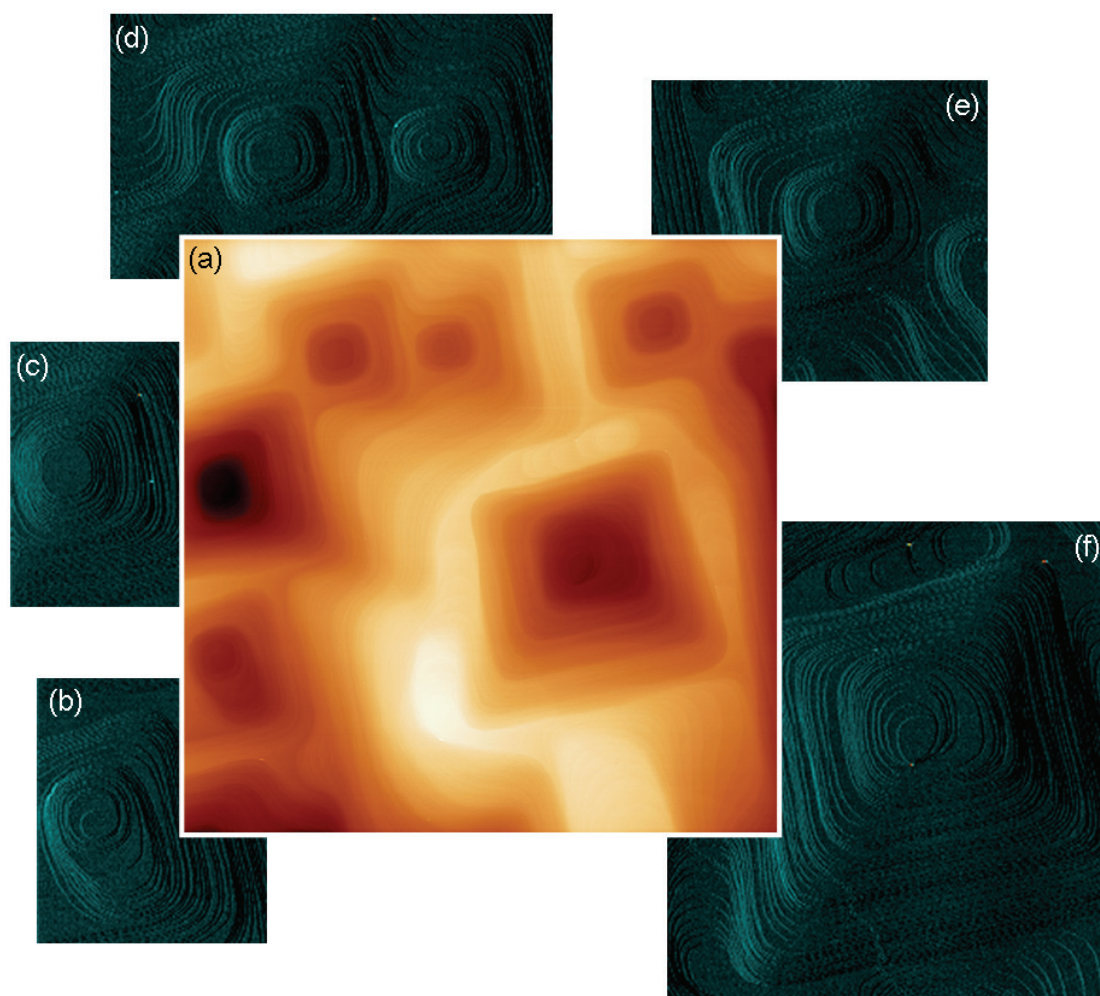


Abbildung 6.4: Topographie (a) und Phasenbilder (b) – (f) einer KBr(100)-Oberfläche nach der Rotationsbeschichtung mit $(50 - 60) \mu\text{l}$ Ethanol, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft. Bildgröße: (a) $10.1 \times 10.1 \mu\text{m}^2$, (b) – (f) entsprechend des jeweiligen Ausschnitts.

6.2.2 Rolle der Beschaffenheit der Spaltoberfläche

Die Beschaffenheit der KBr(100)-Oberfläche nach dem Spalten ist nicht unerheblich für die Auswirkungen der Rotationsbeschichtung mit Ethanol, wie die Abbildung 6.5 verdeutlicht. Hier wurde der Alkohol auf eine Kaliumbromidoberfläche aufgebracht, welche nach dem Spalten Höhenunterschiede von mehreren Nanometern aufwies (vgl. Höhenprofil in der Abbildung 6.5 (d)). Die Topographie der unpräparierten Probe (s. Abbildung 6.5 (b)) zeigt stark ausgeprägte Bruchkanten, die – bis auf zwei – parallel zueinander von links oben nach rechts unten verlaufen. Die beiden Ausnahmen treffen jeweils auf eine der oben beschriebenen Bruchkanten und schließen mit dieser einen spitzen Winkel ein, was zur Ausbildung

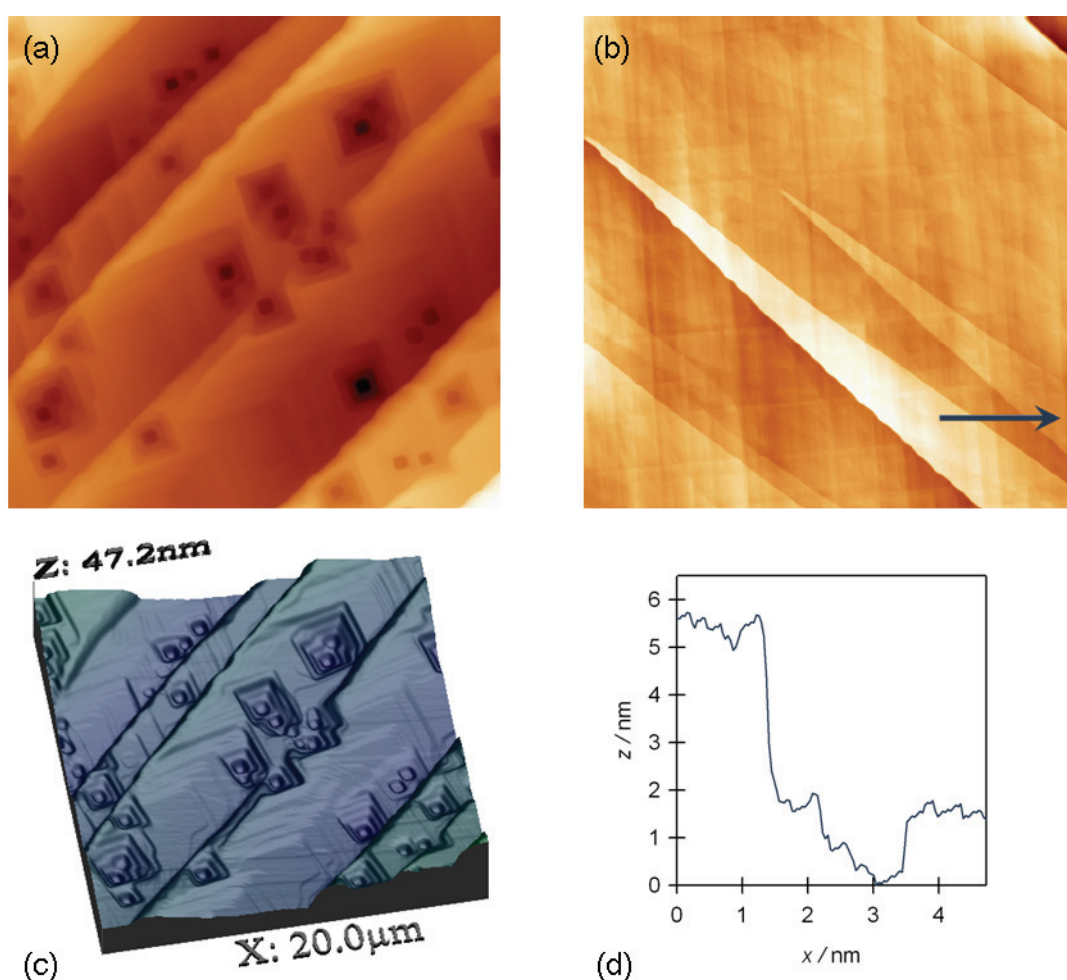


Abbildung 6.5: Auswirkungen des Ethanolätzens auf eine schlecht gespaltene KBr(100)-Oberfläche. (a) Topographie nach, (b) vor der Rotationsbeschichtung mit etwa 50 μl Ethanol, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingMode™ an Luft, Bildgröße: jeweils $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. (c) Pseudo-3D-Darstellung zu (a). (d) Höhenprofil entlang des blauen Pfeils in (b).

der beiden Zacken führt, die in der Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme besonders hervortreten. Die unterliegenden atomaren Stufenkanten der KBr(100)-Oberfläche sind wegen der Dominanz der Bruchkanten nur schwer zu erkennen und durchziehen die Topographie fast parallel zum linken beziehungsweise rechten Bildrand der Abbildung 6.5 (b). Im Vergleich dazu war die Oberfläche der im vorherigen Unterabschnitt analysierten Kaliumbromidprobe nach dem Spalten und somit unmittelbar vor dem Betropfen mit Ethanol glatt, nach der Rotationsbeschichtung jedoch durchsetzt mit tiefen Ätzgruben unterschiedlicher lateraler Ausdehnung (vgl. Abbildung 6.3).

Die Qualität einer frisch gespaltenen KBr(100)-Oberfläche entscheidet somit offenbar über ihr Erscheinungsbild nach dem durch Ethanol in Gang gesetzten Ätzprozess. Die hohen Bruchkanten, welche in dem in der Abbildung 6.5 (a) gezeigten $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ großen Bereich der Oberfläche allesamt parallel zueinander, von links unten nach rechts oben verlaufen, verhindern eine laterale Ausbreitung der Ätzgruben über diese vorgegebenen Begrenzungen hinweg, so dass die Ätzauswirkungen weniger stark erscheinen als zuvor. Diese Aussage betrifft auch die Tiefe der Ätzstrukturen. Obwohl die Pseudo-3D-Darstellungen der beiden an dieser Stelle verglichenen Abbildungen (s. Abbildung 6.3 und 6.5) nahezu identische z -Skalen haben, sind die in der letztgenannten Abbildung dargestellten Ätzgruben weniger tief, was an der durch das Spalten vorgegebenen Vorstrukturierung der Kaliumbromid(100)-Oberfläche liegt.

6.2.3 Rolle der für die Präparation gewählten Umdrehungszahl

Zum Studium der Abhängigkeit der durch Ethanol hervorgerufenen Ätzauswirkungen in Kaliumbromidoberflächen mit (100)-Orientierung von der Umdrehungszahl, mit der die Probe während der Präparation rotiert, standen drei verschiedene technische Geräte zur Verfügung. Zum einen wurde ein Dremel Multi mit minimaler Drehzahl von 5000/min benutzt, zum anderen ein Akku-Bohrschrauber der Marke AEG (1500 Umdrehungen pro Minute) und zum dritten ein handelsübliches, batteriebetriebenes Maniküregerät des Herstellers TCM, dessen Drehzahl leider nicht bekannt ist. Gegenüber dem Akku-Bohrschrauber besticht das zuletzt genannte Gerät durch seine kompakte Bauweise – ein Merkmal, das für die Experimente unter Argonatmosphäre vielleicht noch von Vorteil sein könnte.

Zunächst wurde für die Rotationsbeschichtung eines frisch gespaltenen Kaliumbromidkristalls, dessen (100)-Oberfläche nicht solche, wie im vorangegangenen Unterabschnitt dieses Kapitels beschriebenen Bruchkanten aufwies, der AEG-Akku-Bohrschrauber verwendet. Im Vergleich zu den bisher präsentierten Ergebnissen, welche unter Verwendung des Dremels erzielt wurden, rotierte die Probe während des Auftropfens von Ethanol somit mit mehr als dreimal geringerer Geschwindigkeit. Alle übrigen Präparationsparameter wurden beibehalten. Das Resultat dieses Experimentes veranschaulicht die Abbildung 6.6 in Form einer Gegenüberstellung. Links sieht man die Topographie und zugehörige Pseudo-3D-Darstellung eines $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ großen Bereichs einer unter oben aufgeführten Bedingungen präparierten Kaliumbromidoberfläche. Rechts ist eine ebenso große Stelle aus der Oberfläche der im Unterabschnitt 6.2.1 vorgestellten Probe als Draufsicht und ebenfalls dreidimensional dargestellt. Zur leichteren Vergleichbarkeit wurde der Bereich der z -Skala der Abbildungen 6.6

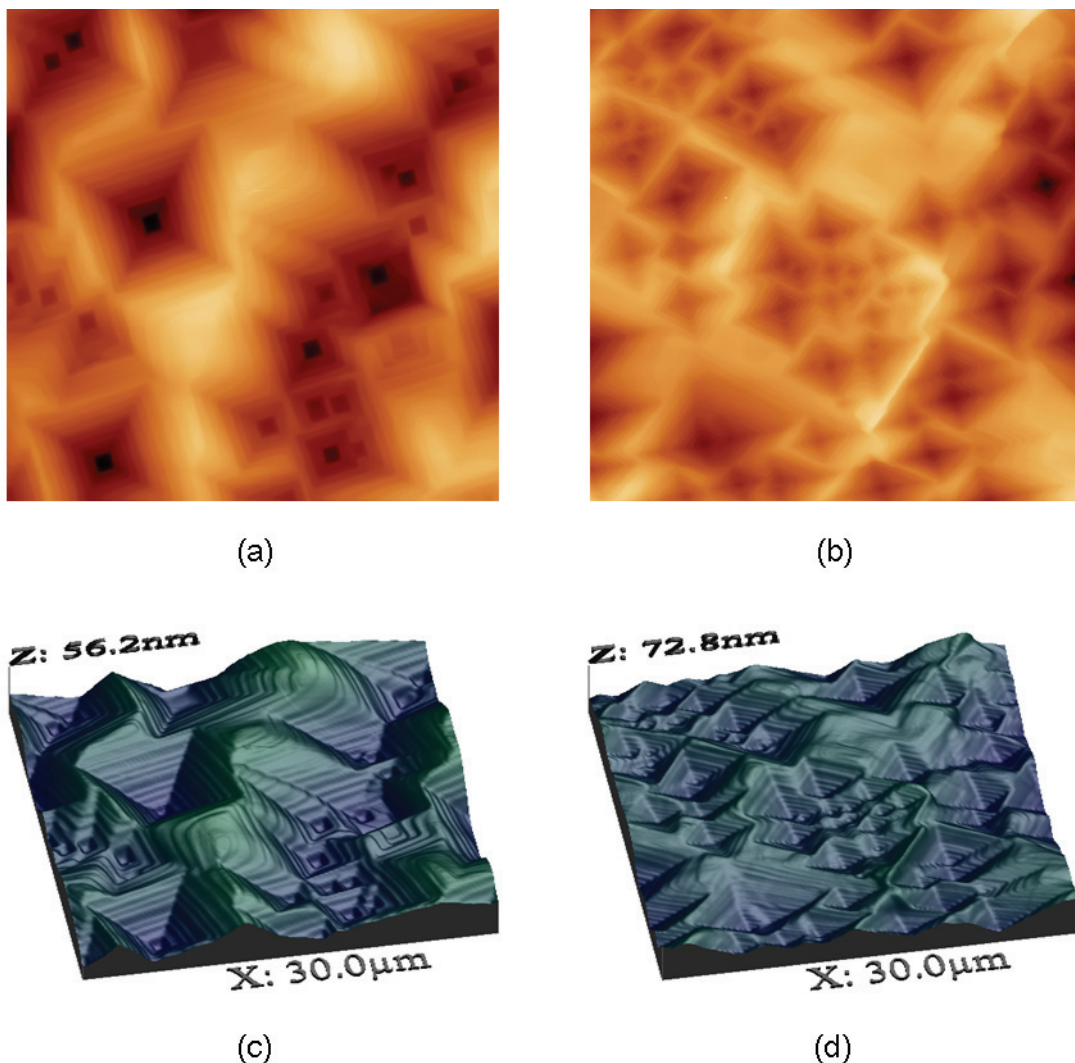


Abbildung 6.6: Vergleich von Topographien und zugehörigen Pseudo-3D-Darstellungen zweier KBr(100)-Oberflächen nach der Rotationsbeschichtung mit $(50 - 60) \mu\text{l}$ Ethanol bei unterschiedlichen Drehzahlen, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft. Bildgröße: jeweils $30 \times 30 \mu\text{m}^2$. (a), (c): 1500 Umdrehungen pro Minute, (b), (d): 5000 Umdrehungen pro Minute.

(b) und (d) für die Abbildungen 6.6 (a) und (c) übernommen, so dass gleiche Farben in den beiden gegenübergestellten Topographien wie auch in den beiden Pseudo-3D-Darstellungen für gleiche absolute Höhenangaben stehen. Die bei geringerer Drehzahl präparierte Oberfläche weist an der untersuchten Stelle weniger Ätzauswirkungen des Alkohols auf als der Vergleichsbereich (rechts). Die beobachteten Ätzgruben (links) sind im Mittel tiefer und lateral oftmals ausgedehnter als die Vergleichsobjekte auf der anderen Kaliumbromidprobe. Ob diese Beobachtungen auf die langsamere Rotation des Drehtellers mit der darauf

befestigten Probe zurückzuführen sind, kann und soll im Rahmen dieser Arbeit abschließend nicht beurteilt werden. Feststeht jedoch, dass auch schon 1500 Umdrehungen pro Minute bei der Rotationsbeschichtung einer KBr(100)-Oberfläche mit $(50 - 60) \mu\text{l}$ Ethanol ausreichen, um Ätzgruben zu erzeugen.

Das Ergebnis des mit dem Maniküregerät unbekannter Drehzahl durchgeführten Experiments dokumentiert die Abbildung 6.7. Hierbei handelt es sich wiederum um eine Ge-

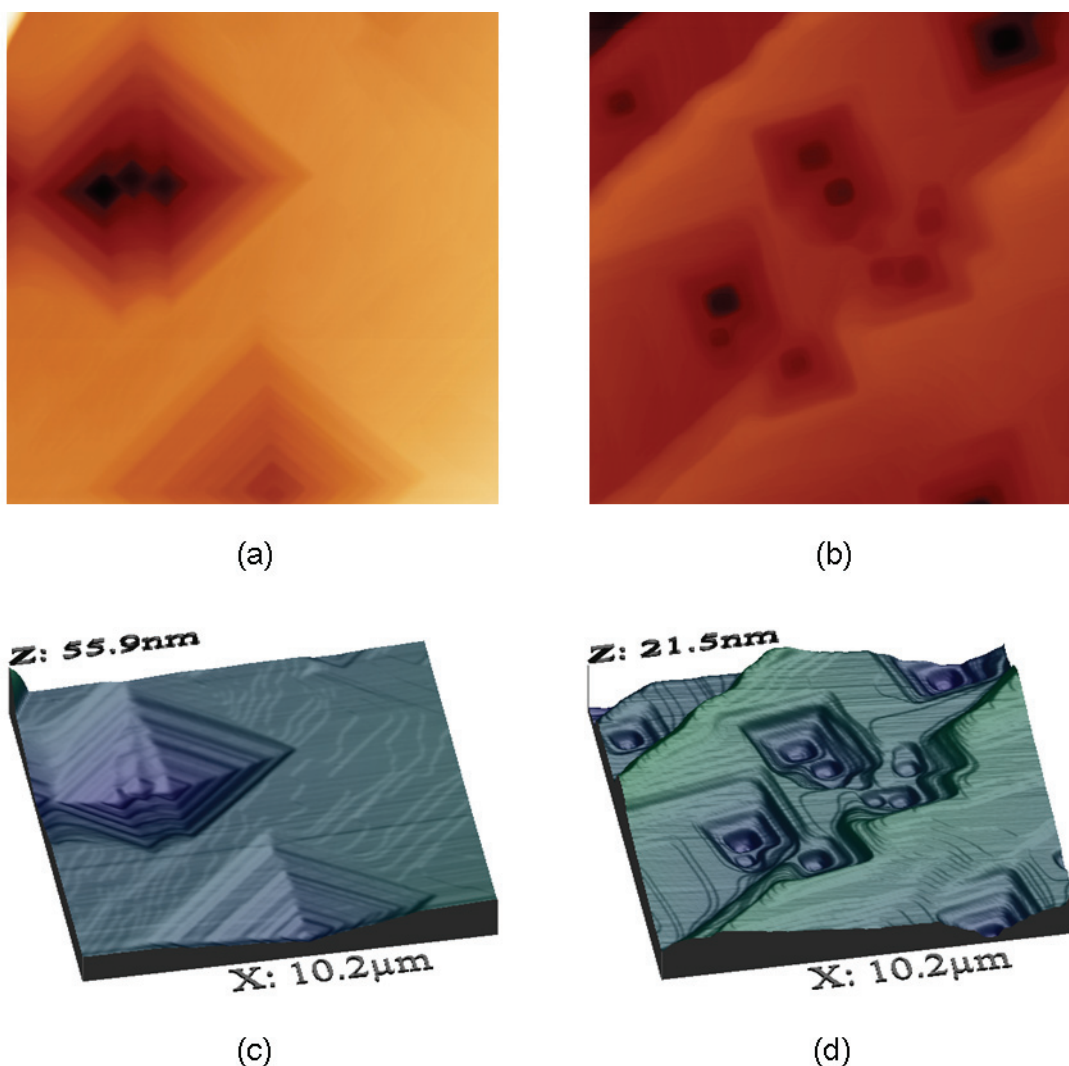


Abbildung 6.7: Weiterer Vergleich von Topographien und zugehörigen Pseudo-3D-Darstellungen zweier KBr(100)-Oberflächen nach der Rotationsbeschichtung mit etwa $50 \mu\text{l}$ Ethanol bei unterschiedlichen Drehzahlen, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft. Bildgröße: jeweils $10.2 \times 10.2 \mu\text{m}^2$. (a), (c): Drehzahl unbekannt, (b), (d): 5000 Umdrehungen pro Minute.

genüberstellung von je zwei Topographien und zugehörigen Pseudo-3D-Darstellungen, die bezüglich der Vergleichbarkeit absoluter Höhen auf dieselbe Art und Weise wie die Abbildung 6.6 aufbereitet worden ist. Da die bei unbekannter Drehzahl präparierte Probe in ihrer Oberfläche ausgeprägte Bruchkanten aufwies – eine solche ist noch in der linken oberen Ecke der Abbildung 6.6 (a) zu erkennen – wird dem hier abgebildeten $10.2 \times 10.2 \mu\text{m}^2$ großen Messbereich ein entsprechender einer bei 5000 Umdrehungen pro Minute mit Ethanol versetzten Probe gegenübergestellt. Auch hier ergibt der Vergleich, dass die Ätzgruben in der bei 5000 Umdrehungen pro Minute präparierten Probenoberfläche kleiner und nicht so tief sind wie die Ätzauswirkungen auf die Vergleichsoberfläche (links). Die Häufigkeit der Ausbildung von Ätzstrukturen ist für die unter Verwendung des Dremels erzeugte Oberfläche wiederum größer als beim Einsatz des anderen Gerätes. Der in der Abbildung 6.7 angestellte Vergleich ist insofern eventuell etwas schwierig, als dass die Qualität der Spaltoberfläche der auf der rechten Seite der Abbildung untersuchten Kaliumbromidprobe noch etwas schlechter gewesen ist als links. Als Resultat festzuhalten bleibt hier daher nur die Tatsache, dass durch das Auftropfen von etwa $50 \mu\text{l}$ Ethanol auf eine mittels des Maniküregeräts in Rotation gebrachte Kaliumbromidoberfläche mit (100)-Orientierung ebenfalls Ätzgruben produziert werden können.

6.2.4 Rolle der umgebenden Atmosphäre

Die in den drei vorangegangenen Unterabschnitten dieses Kapitels gewonnene Hauptekenntnis besteht darin, dass eine nur aus Ethanol bestehende Lösung Ätzgruben in einer frisch gespaltenen Kaliumbromidoberfläche mit (100)-Orientierung verursachen kann, wenn diese aufgetropft wird, während sich die zu präparierende Probe in Rotation befindet. Die Frage ist nun, welche Rolle die umgebende Atmosphäre dabei spielt. Bei Patel und Agarwal hatte sich die KBr-Probe während der Präparation in einer Ätzmischung befunden, deren Hauptbestandteil Ethanol gewesen war [275]. Über zusätzliche Einflüsse wie etwa eine Erwärmung oder das Rühren der Lösung wird nichts erwähnt. Die dem Alkohol zugesetzten Komponenten (n-Butanol, Formaldehyd und destilliertes Wasser) enthalten allesamt Sauerstoff, so dass ein Einfluss dieses chemischen Elementes auf die Ätzgrubenbildung in Betracht gezogen werden muss. Darum geht es in diesem Unterabschnitt des aktuellen Kapitels. Es werden Ergebnisse vorgestellt, die in unter Luftausschluss durchgeführten Experimenten erzielt worden sind. Dafür wurde die Propenpräparation mittels der Rotationsbeschichtung in eine mit Argongas geflutete Plexiglasbox verlagert.

Die Resultate dieses Vorgehens zeigen die Abbildungen 6.8 und 6.9. Dargestellt sind jeweils zwei Topographie-Aufnahmen unterschiedlicher Größe, die zum einem der Oberfläche einer unter Argonatmosphäre mittels des AEG-Akku-Bohrschraubers präparierten Probe entstammen (s. Abbildung 6.8) und zum anderen auf einer Kaliumbromid(100)-Oberfläche gemessen wurden, welche sich während des Versetzens mit etwa $50 \mu\text{l}$ Ethanol unter obiger Schutzgasatmosphäre auf einem im Dremel montierten, rotierenden Drehteller befand (s. Abbildung 6.9). In jeder der beiden Abbildungen wurden die Höhenskalen des linken und rechten Rasterkraftmikroskopie-Bildes aufeinander abgestimmt, so dass gleiche Farben identischen Höhenwerten entsprechen. Die jeweils rechts abgebildete Topographie zeigt einen kleineren Bereich der untersuchten Oberfläche als die linke und wurde mit höherer

lateralen Auflösung gemessen, da die Dichte der Rasterpunkte, an denen Höhendaten aufgenommen wurden, stets gleich gewählt war. Die Abbildung 6.8 belegt eine deutliche Ausbildung von Ätzgruben – sowohl in einem an Bruchkanten armen $18 \times 18 \mu\text{m}^2$ großen als auch in einem an Bruchkanten reichen $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ großen Bereich der KBr(100)-Oberfläche.

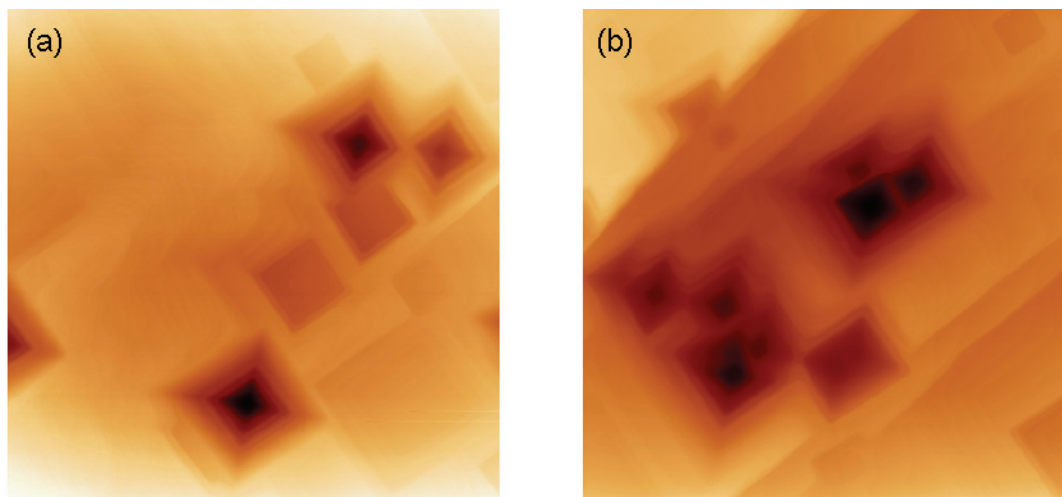


Abbildung 6.8: Topographien einer KBr(100)-Oberfläche nach der Rotationsbeschichtung (1500 Umdrehungen pro Minute) mit weniger als $(50 - 60) \mu\text{l}$ Ethanol unter Argonatmosphäre, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft. Bildgröße: (a) $18 \times 18 \mu\text{m}^2$, (b) $14 \times 14 \mu\text{m}^2$.

Da die Präparation in einer mit Argongas gefluteten Plexiglasbox stattfand, für die der Akku-Bohrschrauber aufgrund seiner äußeren Abmessungen zu sperrig war, gestaltete sich das Aufbringen des Ethanols auf die mit 1500 Umdrehungen pro Minute rotierende Probe schwierig, so dass die aufgebrachte Menge des Lösungsmittels nicht genau angegeben werden kann. Sie betrug aber auf jeden Fall weniger als die üblicherweise aufgetropften $(50 - 60) \mu\text{l}$. Bauartbedingt ist die verwendete Plexiglasbox nicht hermetisch gegen Luft abgeschlossen, so dass die Möglichkeit der Anwesenheit geringer Mengen Sauerstoffs im Schutzgas durchaus besteht.

Aus Gründen der Überprüfung beziehungsweise gegebenenfalls der Reproduzierbarkeit des Ergebnisses wurde obiges Experiment unter Verwendung des Dremels wiederholt, das heißt, die Probe rotierte während der Präparation mit 5000 Umdrehungen pro Minute und wurde mit fünf Tropfen Ethanol aus einer Einwegpipette (etwa $50 \mu\text{l}$) versehen. Das Resultat ist in der Abbildung 6.9 dargestellt. Sowohl die links gezeigte $9.9 \times 9.9 \mu\text{m}^2$ große Stelle der gerasterten Oberfläche als auch der mit $6.8 \times 6.8 \mu\text{m}^2$ kleinere, andernorts auf der Probe ausgewählte Bereich sind von durch das Spalten hervorgerufenen Bruchkanten geprägt. Die hierdurch verhinderte laterale Ausdehnung der Ätzgruben ist auch auf dieser Oberfläche, die das Gegenstück zu der im Unterabschnitt 6.2.2 dieses Kapitels analysierten darstellt, gut zu erkennen. Die Richtung, in der Bruchkanten auf einer KBr(100)-Oberfläche verlaufen, ist offensichtlich nicht ausschlaggebend für die Orientierung der Ätzgruben. Diese

erfolgt ausschließlich am Substrat, weswegen die Kanten der Grubenumrisse, wie bereits an anderer Stelle in diesem Kapitel erwähnt (vgl. Text zur Abbildung 6.3 im Unterabschnitt 6.2.1) stets entlang von [100]-Richtungen der Kristalloberfläche ausgebildet sind.

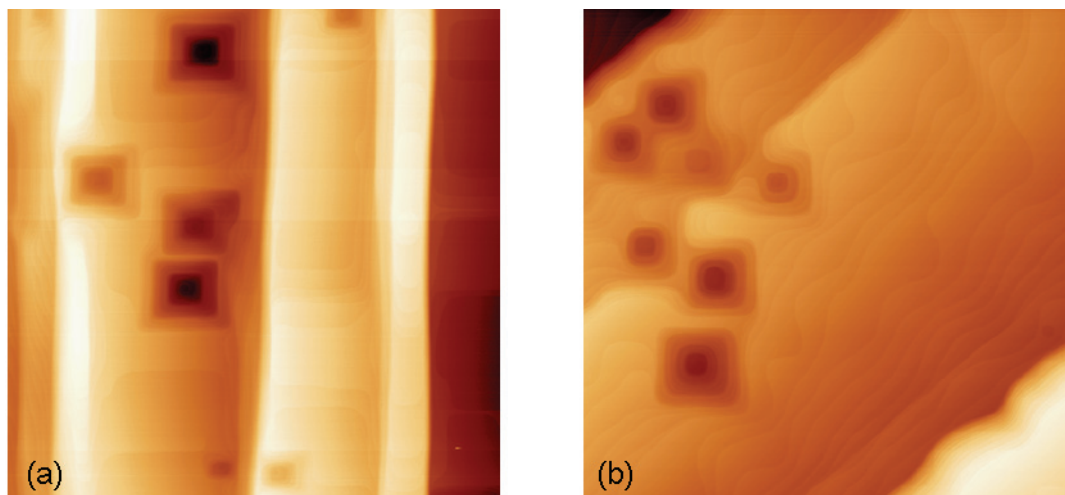


Abbildung 6.9: Topographien einer KBr(100)-Oberfläche nach der Rotationsbeschichtung (5000 Umdrehungen pro Minute) mit etwa $50 \mu\text{l}$ Ethanol unter Argonatmosphäre, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingMode™ an Luft. Bildgröße: (a) $9.9 \times 9.9 \mu\text{m}^2$, (b) $6.8 \times 6.8 \mu\text{m}^2$.

Auf Experimente mit dem Maniküregerät wurde verzichtet, obwohl dessen Bauart eine einfache Durchführung gewährleistet hätte, da sie keine weiterführenden Ergebnisse hervorgebracht hätten. Zur abschließenden Klärung des Sauerstoffeinflusses auf die Ätzgrubenbildung durch Ethanol sind entsprechende Präparationen von Kaliumbromid(100)-Oberflächen daher in Schutzgasatmosphäre unter absolutem Luftausschluss oder im Vakuum vorzunehmen. Letzterer Vorschlag wird im Abschnitt 6.4 der vorliegenden Arbeit aufgegriffen.

6.2.5 Feinstruktur von Grubenzentren und Grubenwänden

Es wurde in der vorliegenden Arbeit bereits mehrfach darauf hingewiesen, dass auch die Feinstruktur von Grubenzentren und Grubenwänden studiert wurde. Hierum soll es nun gehen. Durch die Analyse von Topographien und Phasenbildern mit maximalen Abmessungen von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, die auf allen – sei es an Luft oder unter Argon, bei hoher oder geringer Drehzahl – präparierten Probenoberflächen aufgenommen wurden, ergibt sich, dass das Innere einer Ätzgrube ganz unterschiedliche Erscheinungsbilder aufweisen kann, wie die Abbildung 6.10 verdeutlicht. Mal bildet eine flache Ebene das Zentrum (vgl. Abbildung 6.10 (a) – (c)), mal eine oder mehrere Spiralen (s. Abbildung 6.10 (d) – (g)). Das Verhältnis des Vorkommens von erst- zu letztgenannten Strukturen ist nach den hier durchgeführten Messungen etwa 3 : 2, obwohl einzelne Rasterkraftmikroskopie-Bilder, wie zum Beispiel die Abbildung 6.4, oft etwas Anderes vermuten lassen. Die Ebenen im Innern der Gruben

können nahezu kreisrund und von den Terrassen der benachbarten Stufen der inversen Ätzpyramide konzentrisch umgeben sein (s. Abbildung 6.10 (a)), einen rechteckigen Umriss haben und nicht im Zentrum liegen (s. Abbildung 6.10 (b)) oder auch asymmetrisch aussehen (s. Abbildung 6.10 (c)). Im Uhrzeigersinn gedrehte Spiralen sind äußerst selten anzutreffen – eine solche zeigt die Abbildung 6.10 (d), während entgegengesetzt gewundene Spiralen weitaus häufiger auftreten. Beispiele für letztere zeigen die Topographien

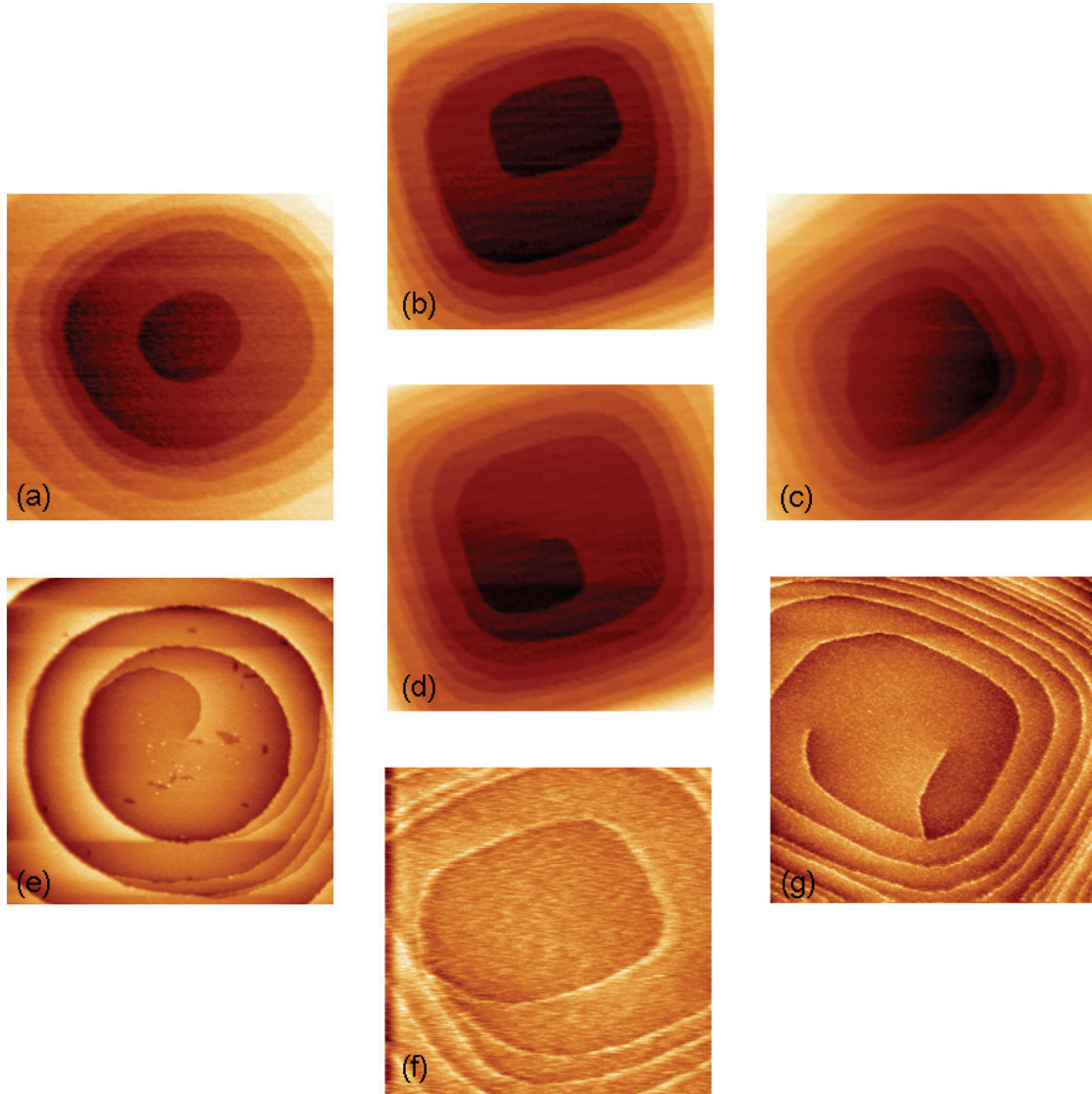


Abbildung 6.10: Topographien von Grubenzentren, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft (a) – (d) und einem UHV AFM/STM, FM-Modus im Ultrahochvakuum (e) – (g). U_{Gap} und df : (e) 0 V, -11.5 Hz, (f) 1.5 V, -26.2 Hz, (g) +2 V, -24.1 Hz. Bildgröße: (a) $773.4 \times 773.4 \text{ nm}^2$, (b) $867.2 \times 867.2 \text{ nm}^2$, (c) $851.8 \times 851.8 \text{ nm}^2$, (d) $875.0 \times 875.0 \text{ nm}^2$, (e) $848.3 \times 848.3 \text{ nm}^2$, (f) $500.0 \times 500.0 \text{ nm}^2$, (g) $724.4 \times 724.4 \text{ nm}^2$.

(e) – (g), die mit einem UHV AFM/STM des Herstellers OMICRON im Ultrahochvakuum im FM-Modus aufgenommen worden sind. Da ein Abgleich des Kontaktpotenzials in den drei vorgestellten Messungen nicht erfolgt ist, erscheinen die Stufenkanten stark überhöht, was ein Messartefakt darstellt. Versuche, im Inneren der in der Abbildung 6.10 (f) gezeigten Ätzgrube atomare Auflösung der Kaliumbromid(100)-Oberfläche zu erreichen, waren nicht erfolgreich. Die Messungen im Ultrahochvakuum zeigen ferner, dass die durch Rotationsbeschichtung mit Ethanol erzeugten Ätzstrukturen auch bei sehr geringen Drücken ($< 3 \cdot 10^{-10}$ mbar) stabil sind.

Einen Einblick in das Aussehen einer Grubenwand, welche auf großen Messbereichen bei nicht ausreichender lateraler Auflösung als aus vielen, mehr als einen Nanometer hohen Stufen aufgebaut erscheint (vgl. Pseudo-3D-Darstellungen in den vorangegangenen Unterabschnitten dieses Kapitels), erlaubt die Abbildung 6.11. Die $211.2 \times 181.0 \text{ nm}^2$ große Aufnahme der durch Ethanol geätzten KBr(100)-Oberfläche zeigt, dass die Grubenwand an der betrachteten Stelle monoatomar gestuft ist. Die dem Höhenprofil entlang des blauen Pfeils in (a) zu entnehmende Höhe zwischen zwei Stufen entspricht dem Abstand zweier paralleler (100)-Kristallebenen in Kaliumbromid (0.33 nm).

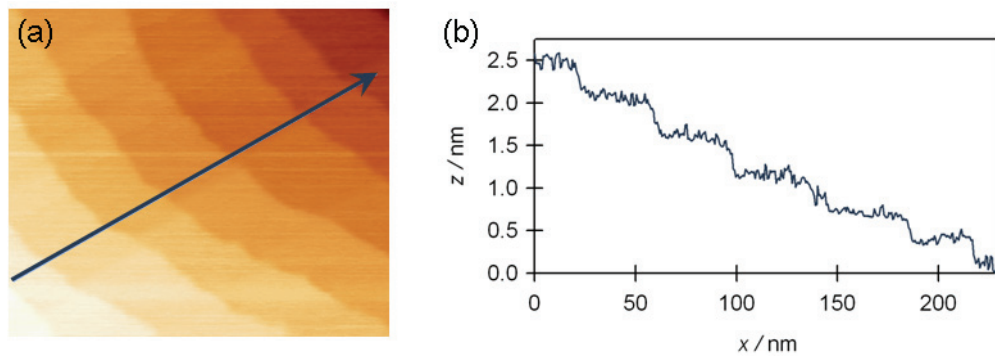


Abbildung 6.11: Topographie eines $211.2 \times 181.0 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitts aus einer Grubenwand, aufgenommen mit einem UHV AFM/STM, FM-Modus im Ultrahochvakuum ($U_{\text{Gap}} = 0 \text{ V}$, $df = -21.7 \text{ Hz}$) und Höhenprofil (b) entlang des blauen Pfeils in (a).

Hin und wieder münden Spiralen in Grubenwänden (vgl. Abbildung 6.10 (e), rechter Bildrand). Durch derartige Einflüsse kann die beschriebene Ordnung gestört sein, so dass auch Doppelstufen oder als solche erscheinende registriert werden können, wie zum Beispiel in der linken Wand des in der Abbildung 6.10 (e) dargestellten Grubeninneren.

6.3 Erklärung der Beobachtungen

Nach der detaillierten Beschreibung der aus den Experimenten gewonnenen Resultate geht es nun darum, Erklärungen für die gemachten Beobachtungen zu geben. Es wird diskutiert, wie das Ätzen der Kaliumbromidoberfläche durch Ethanol erfolgt. In diesem Zuge wird auf den Mechanismus der Versetzungsätzung eingegangen. Es wird ein Zusammenhang zwischen der Morphologie der Ätzgruben und den Versetzungen, an denen sie entstanden

sind, hergestellt. Ferner wird aus der Anordnung der Ionen in der Oberfläche eines Kristalls mit Natriumchloridstruktur die Orientierung der Kanten der Grubenumrisse an den [100]-Richtungen abgeleitet.

6.3.1 Entstehungsursachen für Ätzgruben

Die in den vorangegangenen Abschnitten gezeigten Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen belegen, dass Ethanol in Kaliumbromid(100)-Oberflächen Ätzgruben erzeugt. Diese sind ein Anzeichen für die Zersetzung des Kristalls. Um zu verstehen, warum sich ein Kristall unter dem Einfluss eines Ätzmittels auflöst, muss man zunächst einmal wissen, wie ein Kristall wächst, da diese beiden Prozesse invers zueinander sind. Kristalle können aus Lösungen, Schmelzen oder Dämpfen durch Abkühlen, Verdunsten des Lösungsmittels oder durch Ausfällen bei einer chemischen Reaktion abgeschieden werden. Für das Wachstum unter Ultrahochvakuumbedingungen stehen Verfahren wie die Molekularstrahlepitaxie zur Verfügung. Zunächst einmal muss ein Nukleationskeim ausreichender Größe gebildet werden, bevor in einem zweiten Schritt das eigentliche Wachstum beginnen kann. Dieses wird durch Stufen und Ecken in der Oberfläche begünstigt, da sich an solchen Fehlstellen Teilchen infolge stärkerer anziehender Wechselwirkung eher anlagern als auf einer perfekten Oberfläche. Mit fortschreitender Anlagerung an Stufen und Ecken wird die Oberfläche immer glatter, bis sie schließlich irgendwann keine Fehlstellen mehr enthält, die das Kristallwachstum weiter vorantreiben könnten. Trotzdem aber nimmt der Kristall kontinuierlich an Größe zu, weswegen es andere Mechanismen geben muss, denen das Wachstum folgt.

Im Falle ausreichender Übersättigung ist die Bildung zweidimensionaler Nukleationskeime auf glatten Oberflächen möglich. Hierbei finden sich adsorbierte Teilchen infolge von Oberflächendiffusion zu kleinen Inseln zusammen, an deren Kanten, sich nun – wie zuvor an Stufen und Ecken – weitere Teilchen anlagern können [284, 285]. Aber auch bei Übersättigungen, die für die Bildung zweidimensionaler Nukleationskeime nicht ausreichend sind, schreitet das Kristallwachstum fort. Voraussetzung ist, dass die Oberfläche mindestens eine Versetzung aufweist [285–290]. Bei den Versetzungen unterscheidet man zwei Grundarten, die Stufen- und die Schraubenversetzung, die aber selten in Reinform vorkommen, sondern sich überlagern und dann eine allgemeine Versetzungsform bilden. Die Abbildung 6.12 (a) zeigt schematisch eine Stufenversetzung in einem kubisch primitiven Gitter, deren Entstehung man folgendermaßen beschreiben kann. Das Kristallgitter wird längs der Ebene EADF aufgeschnitten, und die obere Hälfte von rechts um die Länge des eingezeichneten Burgers-Vektors nach links verschoben, während die linke Seite des Kristalls unverrückt bleibt. Dann werden die beiden Hälften wieder zusammengefügt und für Spannungsausgleich gesorgt. Folglich wird die obere Hälfte der Kristalls komprimiert, während sich in der unteren eine Zugspannung ausbildet. Die Linie AD bezeichnet man als Versetzungslinie. Diese steht bei Stufenversetzungen senkrecht auf dem Burgers-Vektor. Im Endergebnis sieht es so aus, als wäre die Halbebene, die sich ursprünglich mit ihren Gitteratomen an der rechten Seite des Kristalls befand, über der Versetzungslinie in den Kristall hineingezwängt. Wie die Abbildung 6.12 (b) veranschaulicht, wird in einem Kristall mit Natriumchloridstruktur ein Paar zweier Ebenen benötigt, um Ladungsneutralität zu wahren. Eine Schraubenversetzung in einem kubisch primitiven Gitter wird schema-

tisch in der Abbildung 6.13 (a) gezeigt. Ihre Entstehung kann man sich so vorstellen, als schneide man den Kristall zur Hälfte durch und erzeuge dann parallel zur Schnittkante AD eine Scherung um einen Atomabstand. Die Schnittkante ist auch hier die Versetzungslinie. Diese liegt parallel zum Burgers-Vektor und nicht senkrecht dazu wie im Fall der Stufenversetzung. Die Anordnung von Atomen um eine Schraubenversetzung in einem Kristall mit Natriumchloridstruktur ist in der Abbildung 6.13 (b) dargestellt.

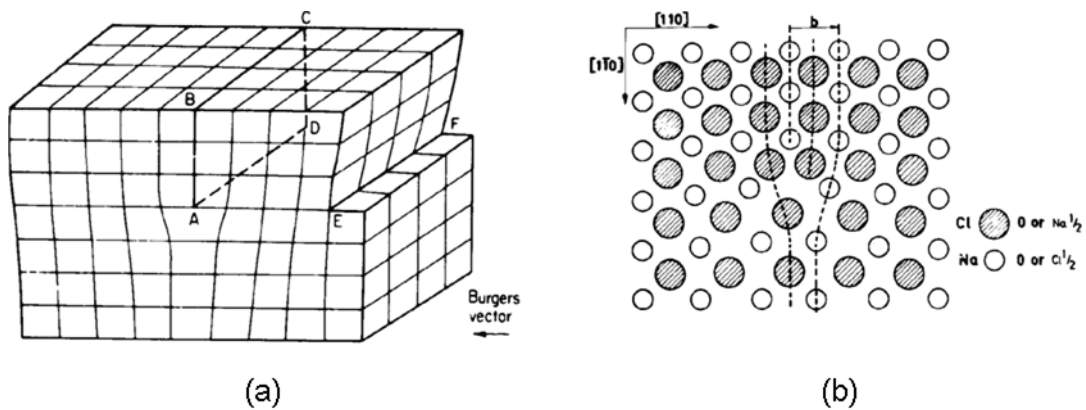


Abbildung 6.12: Stufenversetzung in einem kubisch primitiven Gitter (a) und Anordnung von Atomen um eine Stufenversetzung in einem Kristall mit Natriumchloridstruktur (b), Abbildungen entnommen aus [265].

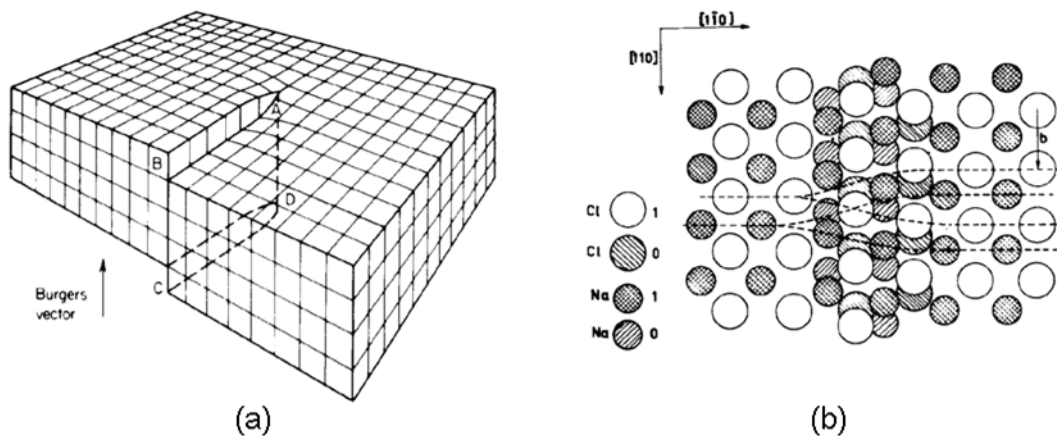


Abbildung 6.13: Schraubenversetzung in einem kubisch primitiven Gitter (a) und Anordnung von Atomen um eine Schraubenversetzung in einem Kristall mit Natriumchloridstruktur (b), Abbildungen entnommen aus [265].

Der von einer Schraubenversetzung gebildete Oberflächendefekt ist eine Stufe, eventuell mit Ecken, an der nach einem Vorschlag von F. C. Frank aus dem Jahr 1949 ein Kristall auch bei für zweidimensionale Nukleationskeimbildung nicht ausreichender Übersättigung unendlich weiterwachsen kann [286], was zur Ausbildung von Wachstumsspiralen führt. Diese Theorie wurde kurze Zeit später auf alle Versetzungen mit nicht verschwindender Komponente des Burgers-Vektors senkrecht zur Grenzfläche, an der das Wachstum erfolgt, erweitert. Mehr als drei Jahrzehnte später konnten E. Bauser und H. Strunk zeigen, dass auch Versetzungen, deren Burgers-Vektor senkrecht zur makroskopischen Wachstumsrichtung steht, als niemals versiegende Quellen für das Kristallwachstum fungieren können [288, 289], so dass F. C. Frank im Jahr 1981 eine allgemeingültige Erklärung für die Keimbildung an Stufenversetzungen lieferte. Hiernach stellt die Oberflächenspannung Energie für die Ausbildung von Nukleationskeimen zur Verfügung [290].

Ebenso wie für das Wachstum spielen auch bei der Auflösung von Kristallen und den damit verbundenen Ätzauswirkungen auf Oberflächen Versetzungen eine entscheidende Rolle [291–293]. Eine perfekte, das heißt, versetzungsfreie Oberfläche kann von einem geeigneten Ätzmittel nur dann angegriffen und nachhaltig geschädigt werden, wenn es zum der Bildung zweidimensionaler Nukleationskeime entgegengesetzten Prozess kommt. Hierbei bilden sich an zufälligen Stellen der Oberfläche eine Monolage tiefe, zweidimensionale Lochkeime, welche sich ausbreiten, indem ihre Stufenkanten dadurch zurücktreten, dass – bevorzugt an Ecken – Bestandteile der Oberfläche herausgelöst werden. Diese Zersetzung der Oberfläche ist in der Abbildung 6.14 dokumentiert, wobei (b) den in (a) gezeigten Lochkeim vergrößert darstellt. Dem Auflösungsprozess kann eine mittlere vertikale Ge-

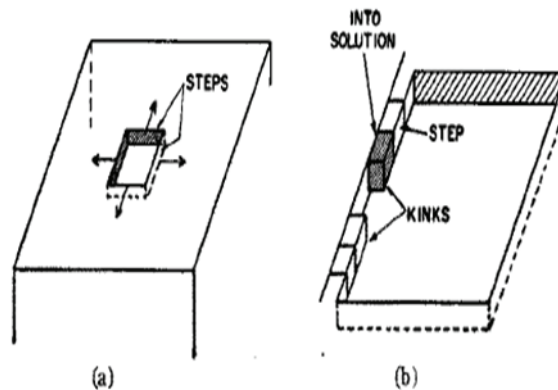


Abbildung 6.14: Auflösung einer perfekten Oberfläche durch zweidimensionale Lochkeimbildung. (b) stellt die Vergrößerung des in (a) gezeigten Lochkeims dar, entnommen aus [272].

schwindigkeit v_p zugeschrieben werden, die senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist. An Versetzungen erfolgt die Zersetzung mit einer anderen mittleren Geschwindigkeit, die in eine Komponente senkrecht zur Oberfläche, v_n , und eine Komponente parallel zur Oberfläche, v_t , zerlegt werden kann (vgl. Abbildung 6.15).

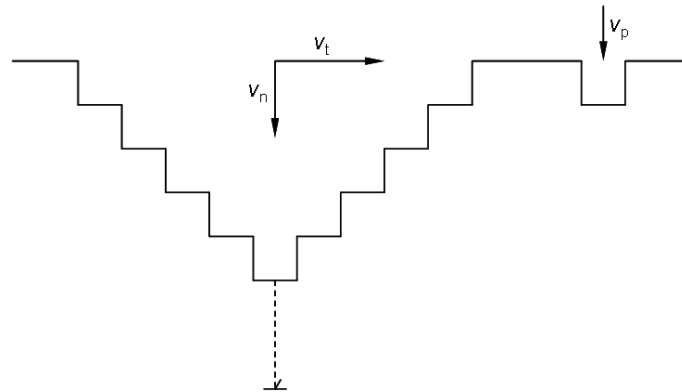


Abbildung 6.15: Geschwindigkeiten für die Zersetzung einer Oberfläche an einer Versetzung sowie an einer versetzungsfreien Stelle. Die gestrichelte Linie symbolisiert die Zersetzungslinie.

Sichtbare Ätzgruben, wie sie in den Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen der vorangegangenen Abschnitte gezeigt wurden, können nur dann beobachtet werden, wenn die folgenden beiden Bedingungen erfüllt sind [293]:

1. Die Wandneigung entstehender Ätzgruben, welche durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten v_n zu v_t bestimmt wird, ist ausreichend steil.
2. Die vertikale Auflösungsgeschwindigkeit v_n parallel zur Versetzungslinie (gestrichelte Linie in der Abbildung 6.15) ist größer als die mittlere vertikale Auflösungsgeschwindigkeit v_p der zersetzungsfreien Oberfläche.

Ihre Entstehung ist darauf zurückzuführen, dass die zweidimensionale Lochkeimbildung an den Endpunkten von Versetzungslinien geringere Bildungsarbeit erfordert als an der ungestörten Oberfläche. Bei Schraubenversetzungen kann zudem der zur Ausbildung von Wachstumsspiralen inverse Prozess eine schnellere vertikale Auflösung bewirken.

Die Ursachen für Ätzgruben an Versetzungen sind in mehreren Modellen theoretisch beschrieben worden. Nach N. Cabrera und M. M. Levine findet während des Ätzprozesses spontane zweidimensionale Lochkeimbildung an verunreinigungsfreien Schraubenversetzungen statt, weil dabei die in der Versetzungsumgebung gespeicherte elastische Versetzungsenergie freigesetzt wird [291]. Aus demselben Grund bilden sich auch Ätzgruben an Stufenversetzungen ohne Verunreinigungen [292]. Von W. Schaarwächter wurde 1965 gezeigt, dass Cabreras Konzept für die Bildung von Ätzgruben an verunreinigungsfreien Stufenversetzungen versagt, wenn die Lochkeime nur wenige Gitterplätze umfassen, was zum Beispiel bei Metallen wie Silber und Kupfer der Fall ist [292]. Daher entwickelte dieser eine Theorie, in der nur die freiwerdende Energie des Versetzungskerns Berücksichtigung findet. Im Prinzip ist wiederum die Möglichkeit für eine bevorzugte Auflösung eines Kristalls an Versetzungsdurchstoßpunkten gegeben. Im Gegensatz zum Modell von Cabrera kann es aber nicht zu einer spontanen Lochkeimbildung kommen, weswegen Keimbildungsarbeit

stets thermisch aufzubringen ist [292]. Darüberhinaus ermöglicht Schaarwächters Theorie die quantitative Untersuchung der Entstehungsbedingungen für Ätzgruben [293].

6.3.2 Zusammenhang zwischen Ätzgrubenmorphologie und Versetzungsart

Die in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellten rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen belegen, dass die von Ethanol in Kaliumbromid(100)-Oberflächen hervorgerufenen Ätzgruben inverse Stufenpyramiden sind, die aber unterschiedlich aussehen können. Dabei wurde insbesondere die Feinstruktur des Grubeninneren betrachtet (vgl. Unterabschnitt 6.2.5). Hier wird nun gezeigt, dass der Typ der zugrunde liegenden Versetzung über die Morphologie einer Ätzgrube entscheidet.

Nach S. Amelinckx kann aus der Form einer Ätzgrube auf die Lage der Versetzungslinie bezüglich der Oberfläche geschlossen werden, wenn diese eine gerade Linie ist [270]. Zieht man eine Linie vom Mittelpunkt der Basis der inversen Ätzpyramide zu ihrer Spitze, so entspricht die Verlängerung dieser Verbindung der Versetzungslinie, an der die Ätzgrube entstanden ist. Handelt es sich um eine hochsymmetrische Pyramide, so muss die Versetzungslinie die Oberfläche senkrecht durchstoßen haben (vgl. Abbildung 6.16 (a)). Ist die Ätzgrube asymmetrisch, schließt die Versetzungslinie mit der Oberflächennormalen einen Winkel ein (s. Abbildung 6.16 (b) und (c)).

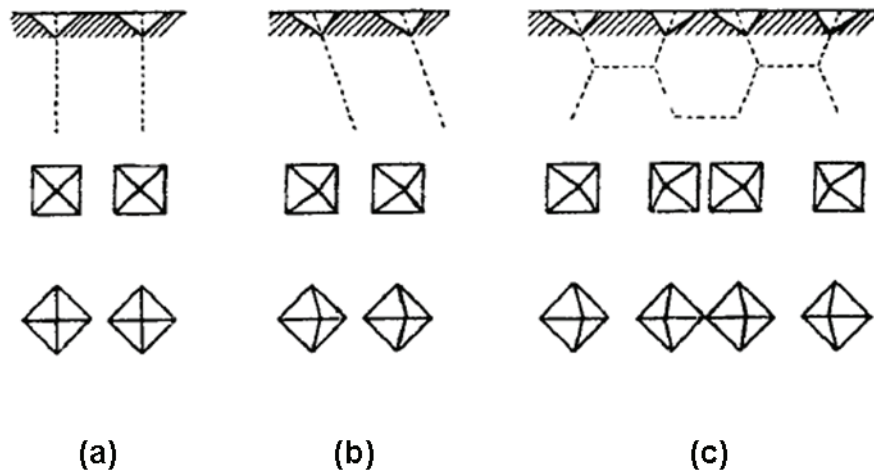


Abbildung 6.16: Zusammenhang zwischen der Form einer Ätzgrube und der Lage der Versetzungslinie bezüglich der Oberfläche, entnommen aus [270]. (a) parallele Versetzungslinien senkrecht zur Oberfläche, (b) parallele Versetzungslinien schräg zur Oberfläche, (c) Versetzungslinien eines hexagonalen Netzwerks.

In Kristallen mit Natriumchloridstruktur, wie zum Beispiel Kaliumbromid, sind (110)-Ebenen Gleitebenen, und die $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist die Gleitrichtung. In der Abbildung 6.17 (a) wird eine solche Ebene durch die Ebene WXYZ repräsentiert, der Burgers-Vektor \underline{b} markiert die Gleitrichtung. In der Gleitebene sind die Versetzungslinien ee' einer reinen

Stufenversetzung, ss' einer reinen Schraubenversetzung sowie ii' einer allgemeineren Versetzung eingezeichnet. Die Versetzungslinie der Stufenversetzung trifft im rechten Winkel auf die (001) -Ebene, weswegen sich auf der Linie XY eine hochsymmetrische Ätzpyramide ausbildet (vgl. Abbildung 6.17 (c) links). Die Versetzungslinie der Schraubenversetzung trifft unter 45° auf die (010) -Ebene, weswegen sich auf der Linie XW eine asymmetrische Ätzpyramide ausbildet (vgl. Abbildung 6.17 (b) links). Die Versetzungslinie der allgemeinen Versetzungsform trifft weder unter 45° noch unter 90° auf die obere beziehungsweise vordere Kante des Kristalls, weswegen sich in diesen beiden Ebenen asymmetrische Ätzpyramiden ausbilden (vgl. Abbildung 6.17 (b) und (c) rechts). Ferner ist der Abbildung 6.17 (a) zu entnehmen, dass Stufenversetzungen in (100) -Ebenen entlang der $[110]$ -Richtung auftauchen, während Schraubenversetzungen entlang der $[100]$ -Richtung zu finden sind.

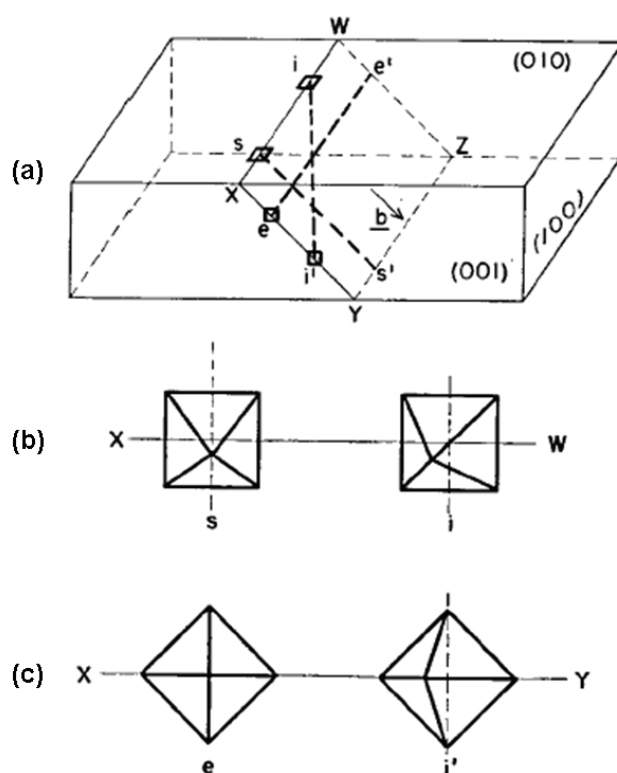


Abbildung 6.17: Kaliumbromidkristall mit (100) -Spaltflächen, eingezeichneter Gleitebene $WXYZ$ und zugehörigem Burgers-Vektor b (a), zwei Versetzungsgruben entlang der Linie XW (b), zwei Versetzungsgruben entlang der Linie XY (c), entnommen aus [272].

Wenn die Versetzung während des Ätzens wandert, nimmt die ursprüngliche Ätzgrube bei gleichbleibender Tiefe an lateraler Ausdehnung zu, was in einer abgestumpften Pyramide resultiert [272]. Zu einer solchen Ätzfigur könnte das in der Abbildung 6.10 (b) gezeigte Grubeninnere gehören. Nach dem Geschriebenen können die Grubenmitten (a) – (c) Versetzungen mit überwiegend Stufen- und die Zentren (d) – (f) Versetzungen mit hauptsächlich Schraubencharakter zugeordnet werden.

6.3.3 Geometrische Ableitung der Ausrichtung der Ätzgruben entlang der [100]-Richtungen der Kaliumbromidoberfläche

Die Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop haben gezeigt, dass alle durch Ethanol in Kaliumbromid(100)-Oberflächen erzeugten Ätzgruben parallel zueinander ausgerichtet sind und ferner, dass die Kanten ihrer Umrisse in den [100]-Richtungen des Kristalls liegen. Die laterale Ausdehnung der Ätzfiguren beträgt mehrere Mikrometer, so dass der Umriss einer einzelnen Versetzungsgrube, die keinerlei Überlagerung mit anderen aufweist, in versetzungsfreien Bereichen des Kristalls liegt. Daher ist es gestattet, zur geometrischen Ableitung der Ausrichtung der Ätzgruben entlang der [100]-Richtungen des Kristalls von einer ungestörten Kaliumbromidoberfläche auszugehen. In jeder perfekten (100)-Oberfläche eines Alkalihalogenidkristalls mit Natriumchloridstruktur, das heißt, ohne das mögliche Auftreten von Fehlstellen im Kristallgitter und Verunreinigungen durch Fremdatome, sind die Anionen und Kationen abwechselnd nebeneinander angeordnet wie die schwarzen und weißen Felder auf einem Schachbrett. Dies veranschaulicht die Abbildung 6.18. Gleiche Zahlen markieren hier – auch wenn sie unterstrichen sind – Ionen mit identischem Abstand vom mit der Ziffer 0 versehenen Zentralion. Die Abstände sowie die Anzahl der Ionen mit dieser Entfernung vom Zentralion sind der Tabelle 6.2 zu entnehmen.

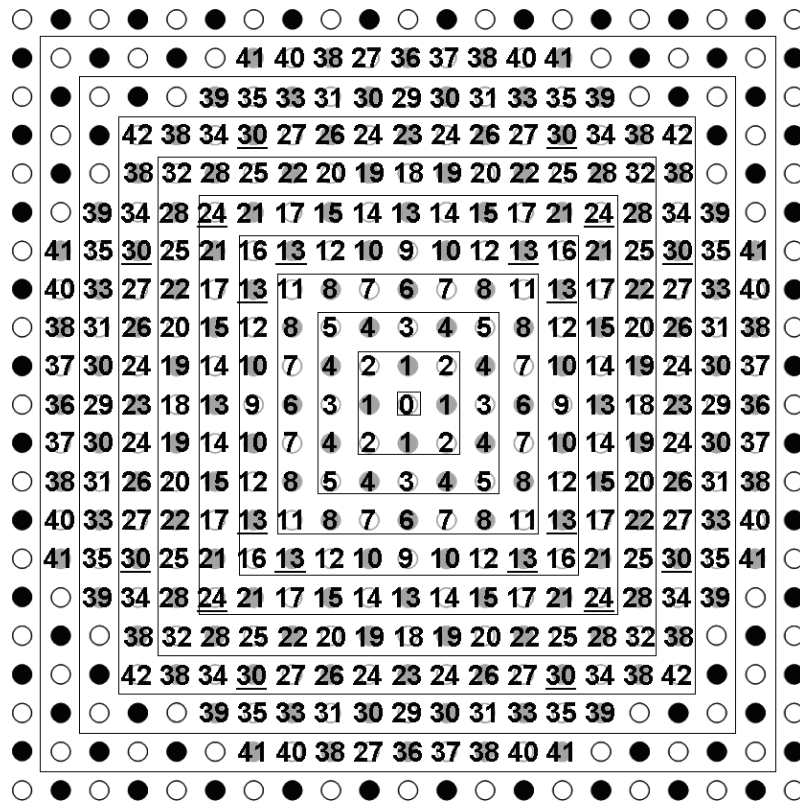


Abbildung 6.18: Schematische Darstellung einer KBr(100)-Oberfläche. Offene Kreise: Kaliumionen, ausgefüllte Kreise: Bromidionen. Mit gleichen Zahlen (auch unterstrichen) werden Ionen bezeichnet, die gleich weit vom Zentralion entfernt sind.

Tabelle 6.2: Abstände der Ionen auf den Plätzen 1 bis 42 in der Abbildung 6.18 vom Zentralion 0 in Vielfachen der Stufenhöhe $h = 0.33$ nm und deren Anzahl.

Platz	Abstand/ h	Anzahl	Platz	Abstand/ h	Anzahl	Platz	Abstand/ h	Anzahl
1	$\sqrt{1} = 1$	4	15	$\sqrt{29}$	8	29	$\sqrt{64} = 8$	4
2	$\sqrt{2}$	4	16	$\sqrt{32}$	4	30; <u>30</u>	$\sqrt{65}$	8; 8
3	$\sqrt{4} = 2$	4	17	$\sqrt{34}$	8	31	$\sqrt{68}$	8
4	$\sqrt{5}$	8	18	$\sqrt{36} = 6$	4	32	$\sqrt{72}$	4
5	$\sqrt{8}$	4	19	$\sqrt{37}$	8	33	$\sqrt{73}$	8
6	$\sqrt{9} = 3$	4	20	$\sqrt{40}$	8	34	$\sqrt{74}$	8
7	$\sqrt{10}$	8	21	$\sqrt{41}$	8	35	$\sqrt{80}$	8
8	$\sqrt{13}$	8	22	$\sqrt{45}$	8	36	$\sqrt{81} = 9$	4
9	$\sqrt{16} = 4$	4	23	$\sqrt{49} = 7$	4	37	$\sqrt{82}$	8
10	$\sqrt{17}$	8	24; <u>24</u>	$\sqrt{50}$	8; 4	38	$\sqrt{85}$	8
11	$\sqrt{18}$	4	25	$\sqrt{52}$	8	39	$\sqrt{89}$	8
12	$\sqrt{20}$	8	26	$\sqrt{53}$	8	40	$\sqrt{90}$	8
13; <u>13</u>	$\sqrt{25} = 5$	4; 8	27	$\sqrt{58}$	8	41	$\sqrt{97}$	8
14	$\sqrt{26}$	8	28	$\sqrt{61}$	8	42	$\sqrt{98}$	4

Die Schädigung von KBr(100)-Oberflächen unter dem Einfluss von Ethanol fällt aus chemischer Sicht unter die Kategorie des Lösungsätzens, weil die Ausbildung von Ätzstrukturen allein auf die Löslichkeit von Kaliumbromid in Ethanol zurückzuführen ist. In einem ersten Ansatz zur Ableitung der Ausrichtung der Ätzgruben an den [100]-Richtungen der Kaliumbromidoberfläche wird davon ausgegangen, dass das beobachtete Ätzen in der Ebene isotrop verläuft. Mit dem Begriff Ätzgruben werden somit in diesem Zusammenhang Vertiefungen bezeichnet, die so tief sind wie eine monoatomare Stufe hoch ist, also 0.33 nm. Nach Herauslösen des in der Abbildung 6.18 mit 0 bezifferten Zentralions durch Umschließen des betreffenden Kaliumions mit einer Solvathülle aus Ethanolmolekülen greift das Lösungsmittel als nächste die Ionen mit dem kleinsten Abstand vom Loch an der Stelle 0 an. Dies sind die vier Bromidionen im Abstand von 0.33 nm. Nach anschließender Entfernung der übernächsten Nachbarn auf den Plätzen 2 hat sich eine Ätzgrube mit quadratischem Umriss gebildet, dessen Kanten parallel zu den [100]-Richtungen der Oberfläche verlaufen. Eine weitere Ätzgrube solcher Form bildet sich nach sukzessivem Herauslösen

der Ionen auf den Plätzen 3, 4 und 5 aus. Dies stimmt mit den Beobachtungen aus den Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen überein. Im weiteren Verlauf des nach diesem Konzept erfolgenden Lösungsatzens ergibt sich jedoch eine Diskrepanz zwischen dem vorgeschlagenem Mechanismus und den experimentellen Ergebnissen. Nie wieder kommt es zur Entstehung von quadratischen Ätzgruben mit Kanten parallel zu den [100]-Richtungen der Oberfläche. Es gibt allenfalls nahezu quadratische Gruben mit Kanten parallel zu den [110]-Richtungen (Karos mit abgerundeten Ecken in der Abbildung 6.19). In der weiteren Entwicklung der Oberfläche nach diesem Muster machen sich auch derartige Strukturen rar, und es treten fast ausschließlich Gruben mit runden Umrissen auf (vgl. Abbildung 6.20). Dies zeigt, dass der vorgeschlagene Mechanismus die Umrisse der Ätzgruben und ihre Orientierung entlang der [100]-Richtungen der Kaliumbromidoberfläche unzureichend erklärt.

Für eine bessere Beschreibung muss der ionische Charakter der Oberfläche in den Auflösungsprozess miteinbezogen werden. Nach dem Herauslösen des Kaliumions an der Stelle 0 tritt das Lösungsmittels mit den Ionen auf den Plätzen 1 und 2 in Kontakt. Diese werden jeweils durch ihre nächsten Nachbarn infolge von Coulomb-Wechselwirkung angezogen, wobei die Kaliumionen auf den Plätzen 2 stärker ins zweidimensionale Gitter eingebunden sind als die benachbarten Bromidionen auf den Plätzen 1, weil erstere vier, letztere nur drei nächste Nachbarn mit gleichgroßen Ladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen haben. Es kommt also erst zur Entfernung der Ionen auf den Plätzen 1 und dann auf den Plätzen 2. Soweit passiert noch dasselbe wie nach dem zuerst vorgeschlagenen Mechanismus. Aber schon der nächste Schritt ist anders. Die Kaliumionen auf den Plätzen 5 haben vier nächste Nachbarn und sind dadurch stabil im Gitter verhaftet. Die Kaliumionen auf den Plätzen 3 sowie die Bromidionen auf den Plätzen 4 besitzen je drei nächste Nachbarn, so dass zur Beurteilung, welche Ionen als nächste aus der Oberfläche herausgelöst werden, die übernächsten Nachbarn herangezogen werden müssen. Für die vier Kaliumionen sind es je zwei Kaliumionen auf den Plätzen 7, für die vier Bromidionen je drei Bromidionen auf den Plätzen 4, 6 und 8. Die Wechselwirkung mit den übernächsten Nachbarn ist aufgrund der gleichnamigen Ladungen repulsiv und schwächt daher die Anziehung durch die nächsten Nachbarn, so dass die Bromidionen auf den Plätzen 4 vor den Kaliumionen auf den Plätzen 3 aus der Oberfläche entfernt werden. Als letzte werden aus der in der Abbildung 6.18 eingezeichneten, dritten quadratischen Schale die Ionen auf den Eckplätzen 5 herausgelöst. Ab nun erfolgt das sukzessive Herauslösen von Ionen einer Schale aus der Oberfläche immer nach demselben Muster. Zuerst verschwinden die Ionen auf den Nebeneckplätzen, also von den Stellen 8, 13, 21, 28, 38 usw., dann die auf den Ecken 11, 16, 24, 32, 42 und den weiteren. Als letzte einer Schale weichen die Ionen auf den Plätzen in der Mitte, also bei 6, 9, 13, 18, 23, 29, 36 ..., bevor sie nach und nach, ausgehend von den am weitesten entfernten, immer weitere Nachbarn verloren haben. Für die sechste Schale lautet die Reihenfolge, in der die Ionen in Lösung gehen, exemplarisch also: 21, 24, 17, 15, 14, 13. Die Ausbildung von Ätzgruben nach diesem Mechanismus dokumentieren die Abbildungen 6.21 und 6.22. Hierbei entstehen immer wieder Gruben mit quadratischen Umrissen, deren Kanten parallel zu den [100]-Richtungen der Kaliumbromidoberfläche verlaufen. Folglich beschreibt das als zweites vorgestellte Konzept die experimentell beobachtete Ausrichtung der Ätzgruben richtig.

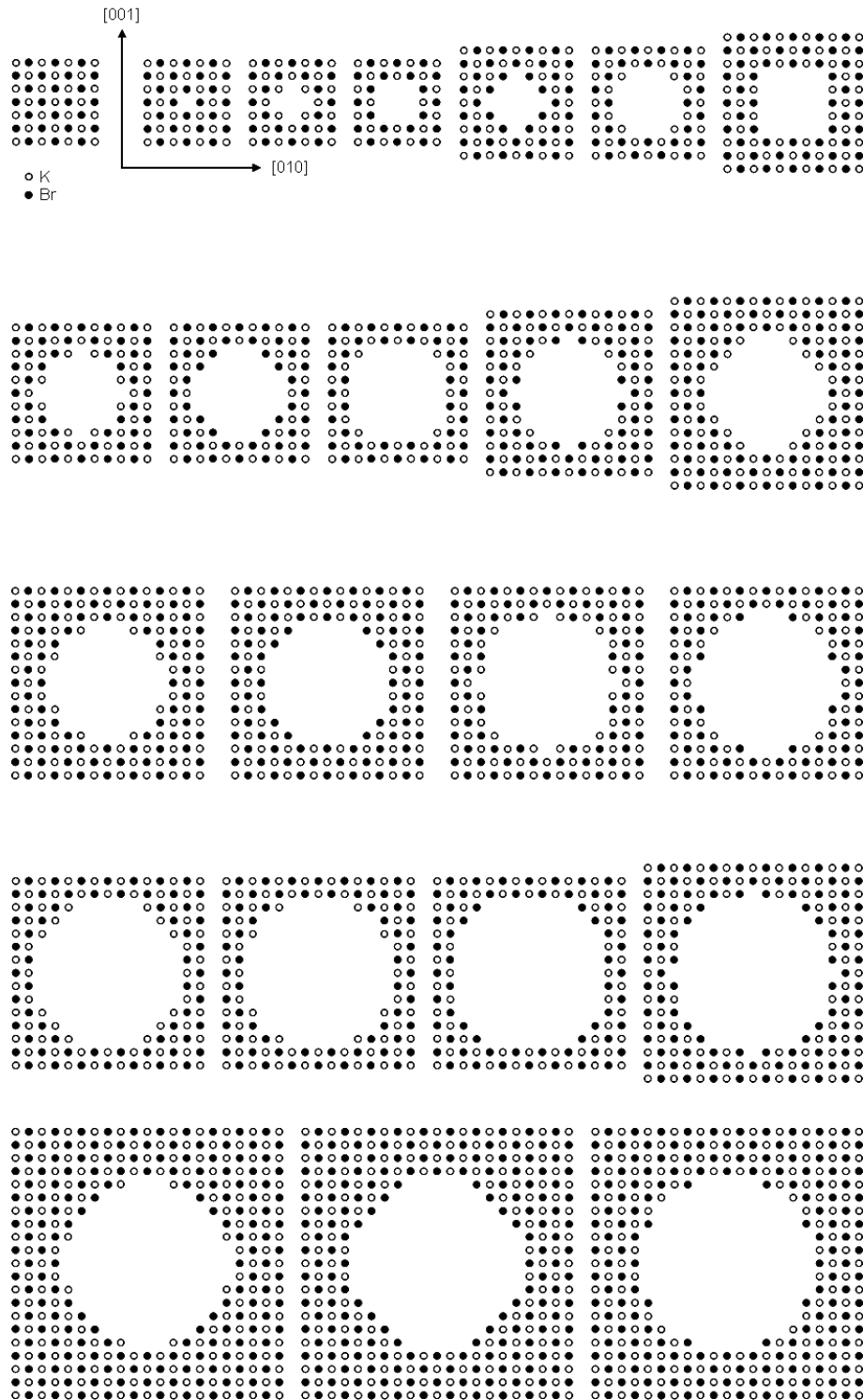


Abbildung 6.19: Ausbildung von Ätzgruben in einer KBr(100)-Oberfläche durch sukzessives Herauslösen von Ionen unter der Annahme eines in der Ebene isotrop verlaufenden Ethanolätzens bis zur Entfernung von 137 Ionen.

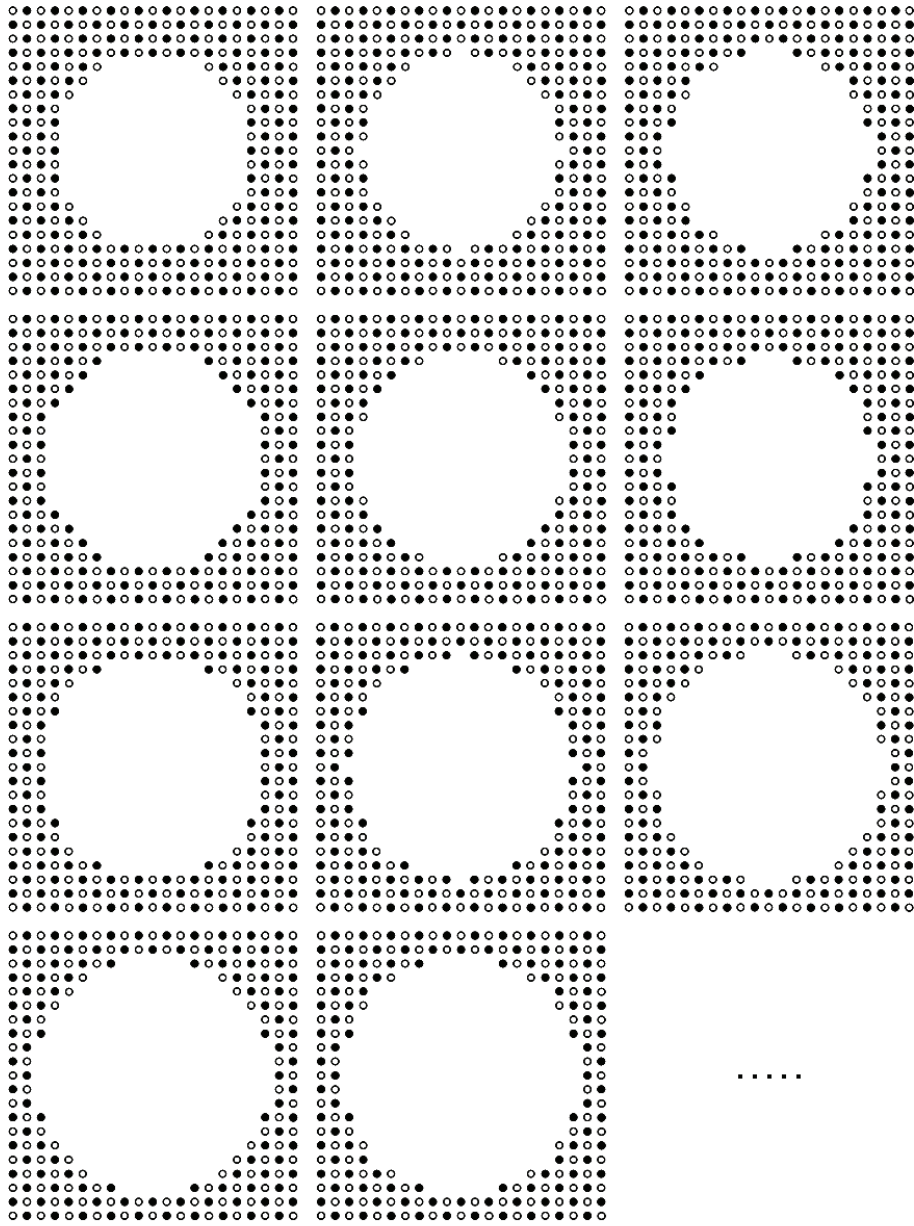


Abbildung 6.20: Fortsetzung der in der Abbildung 6.19 dargestellten Ausbildung von Ätzgruben in einer KBr(100)-Oberfläche durch sukzessives Herauslösen von Ionen unter der Annahme eines in der Ebene isotrop verlaufenden Ethanolätzens bis zur Entfernung von 225 Ionen.

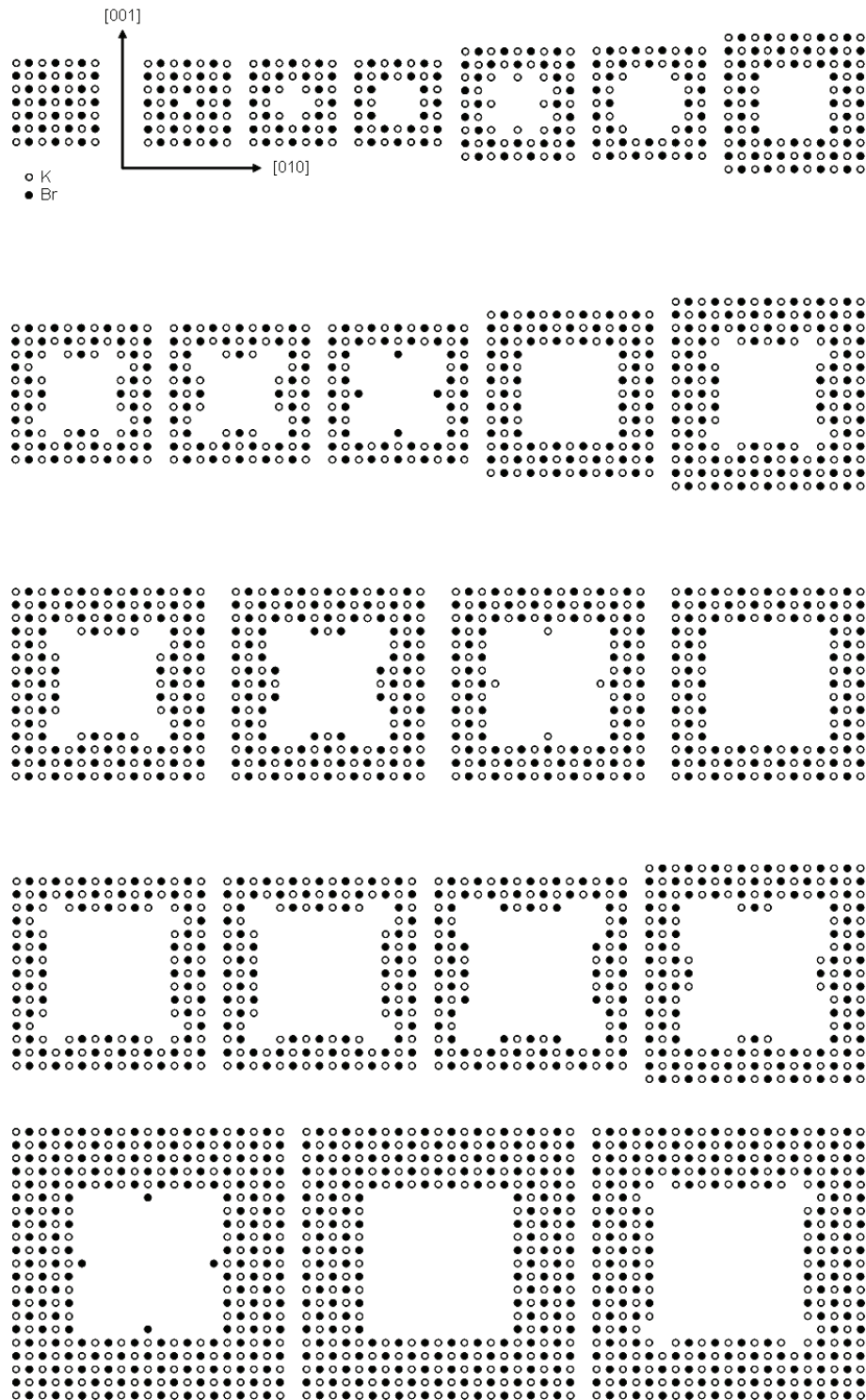


Abbildung 6.21: Ausbildung von Ätzgruben in einer KBr(100)-Oberfläche durch sukzessives Herauslösen von Ionen unter Berücksichtigung des ionischen Charakters der Oberfläche bis zur Entfernung von 129 Ionen.

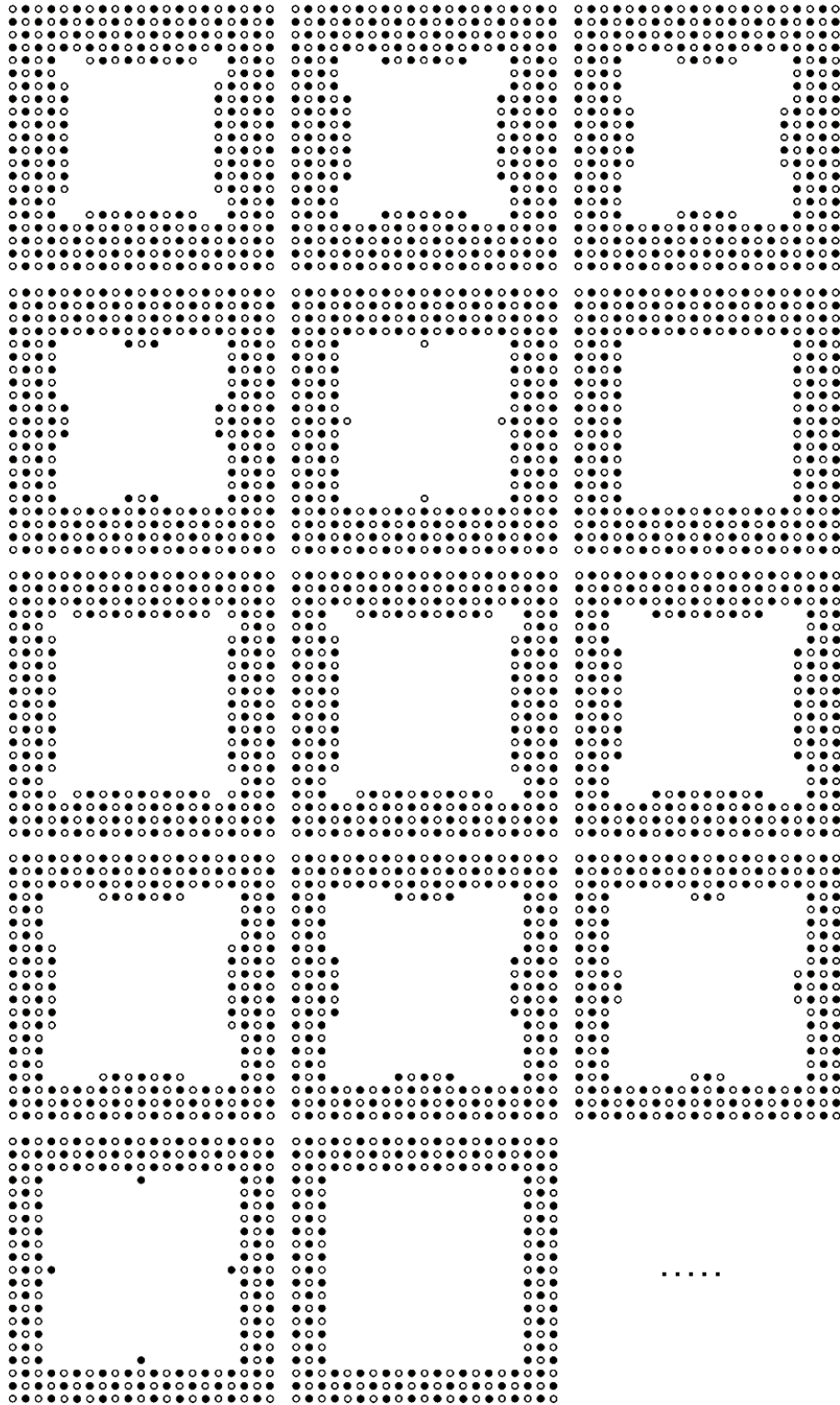


Abbildung 6.22: Fortsetzung der in der Abbildung 6.21 dargestellten Ausbildung von Ätzgruben in einer KBr(100)-Oberfläche durch sukzessives Herauslösen von Ionen unter Berücksichtigung des ionischen Charakters der Oberfläche bis zur Entfernung von 225 Ionen.

6.4 Einfluss von Ethanol auf Kaliumbromid unter Vakuumbedingungen

Ergänzend zu den im Unterabschnitt 6.2.4 vorgestellten Experimenten, die unter Argonatmosphäre durchgeführt wurden und darüber Aufschluss geben sollten, inwiefern Luftsauerstoff bei der Bildung von Ätzgruben in Kaliumbromid(100)-Oberflächen durch Ethanol eine Rolle spielt, wurden Proben im Vakuum präpariert. Dies erfolgte unter Einsatz der im Kapitel 4 beschriebenen Pulsventiltechnik. Eine saubere KBr(100)-Oberfläche wurde unter dem Ventil platziert, im Vakuum mit Ethanol besprüht und nach dem Trocknen, welches entweder an Luft oder im UHV stattgefunden hatte, mit dem D3100 SPM im TappingModeTM an Luft untersucht. Die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse erfolgen ab nun gemeinsam in einem Abschnitt.

6.4.1 Probentrocknung an Luft

Die Probe, auf deren Oberfläche die in der Abbildung 6.23 gezeigte Topographie und das zugehörige Phasenbild aufgenommen wurden, wurde folgendermaßen präpariert. Ein Kaliumbromidkristall wurde an Luft entlang der (100)-Richtung gespalten und die Oberfläche hinsichtlich ihrer Sauberkeit überprüft. Dann wurden mit dem Pulsventil etwa 500 μl Ethanol in die Präparationskammer injiziert, in welcher sich die zu besprühende Probe bei einem Druck im Feinvakuumbereich (10^{-3} bis 1 mbar) befand. Unmittelbar danach wurde die frisch präparierte Probe ausgeschleust. Da die Oberfläche noch sichtbar nass war, wurde mit dem Beginn der Rasterkraftmikroskopie-Messungen bis nach dem Verdampfen des Ethanols gewartet. Der Abbildung 6.23 (a) ist zu entnehmen, dass sich mit Ethanol auch auf oben beschriebene Weise Ätzgruben in Kaliumbromid(100)-Oberflächen erzeugen lassen. Im Gegensatz zu den durch Rotationsbeschichtung erzielten Strukturen weisen

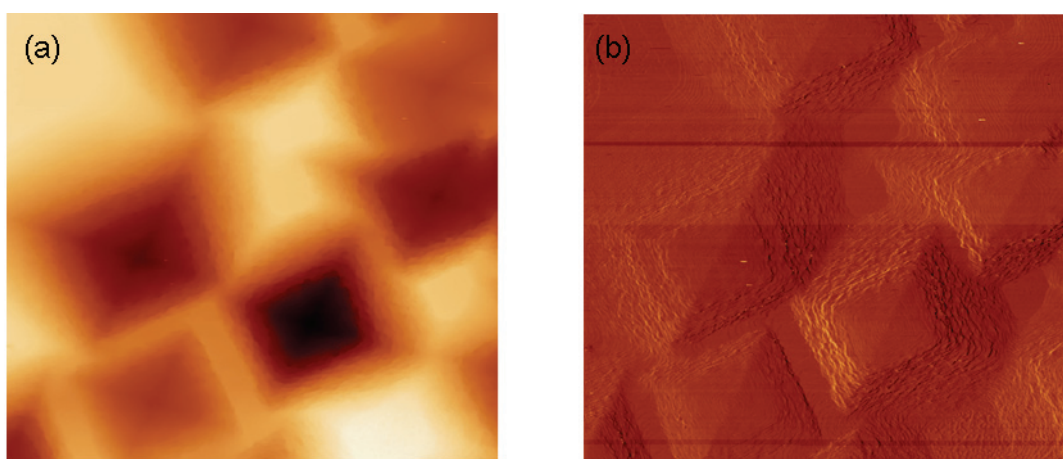


Abbildung 6.23: Topographie (a) und Phasenbild (b) einer KBr(100)-Oberfläche nach dem Besprühen mit etwa 500 μl Ethanol und dem Trocknen an Luft, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft. Bildgröße: $30.0 \times 27.5 \mu\text{m}^2$.

die hier beobachteten Grubenwände stark ausgefranzte Kanten auf. Dies ist sowohl im zugehörigen, simultan aufgenommenen Phasenbild (vgl. Abbildung 6.23 (b)) zu erkennen als auch in der in der Abbildung 6.24 gezeigten Topographie. Letztere entspricht einem $2.1 \times 2.1 \mu\text{m}^2$ großen Bereich aus der Abbildung 6.23, in welchem zwei Grubenwände aufeinandertreffen. Dem Höhenprofil entlang des blauen Pfeils entnimmt man, dass die Grubenwände monoatomar gestuft sind (Höhenabstand: ca. 0.33 nm).

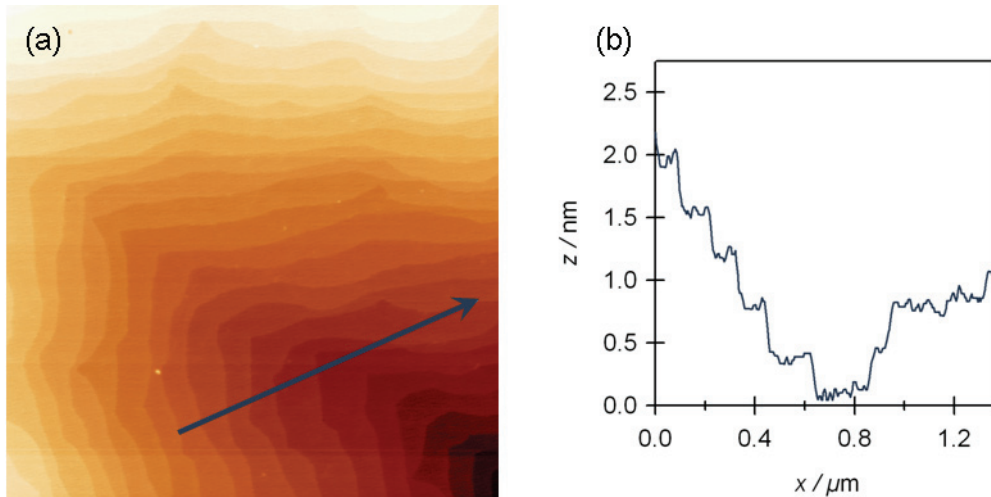


Abbildung 6.24: Topographie (a) eines $2.1 \times 2.1 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnitts aus Abbildung 6.23, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft, und Höhenprofil (b) entlang des blauen Pfeils in (a).

Bis auf den nicht geradlinigen Verlauf der Stufenkanten stimmen die hier vorgestellten Ergebnisse mit den zuvor gewonnenen Erkenntnissen überein. Folglich ist das Ausfransen der Kaliumbromidkanten auf die Präparation der Probe zurückzuführen. Der Hauptunterschied zwischen den beiden verwendeten Methoden besteht darin, dass die Probe bei der Rotationsbeschichtung in Bewegung ist, während sie beim Besprühen mit dem Pulsventil ruht. Das Verdampfen des Ethanols erfolgte zwar in beiden Fällen an Luft, aber nur im ersten Fall unter dem Einfluss einer Rotation.

6.4.2 Probentrocknung im UHV

In weiteren Experimenten wurde Proben – wie im vorherigen Unterabschnitt beschrieben – präpariert, nur mit dem Unterschied, dass nun sowohl das Besprühen mit Ethanol als auch das Trocknen im Ultrahochvakuum erfolgten. Die Abbildung 6.25 zeigt zwei Topographien, die nach der Injektion von etwa $150 \mu\text{l}$ Ethanol ins Vakuum auf einer KBr(100)-Oberfläche aufgenommen worden sind. Der blaue Rahmen in (a) markiert den in (b) dargestellten Bereich. Zwischen der Probenpräparation und der Aufnahme der gezeigten Messungen lagen zwei Monate, während derer sich die Probe ununterbrochen im Ultrahochvakuum befunden hat, wo sie auch mittels des UHV AFM/STMs charakterisiert worden ist (vgl. Abbildung 6.27). Die hier präsentierten Ergebnisse entstammen Messungen, die mit dem

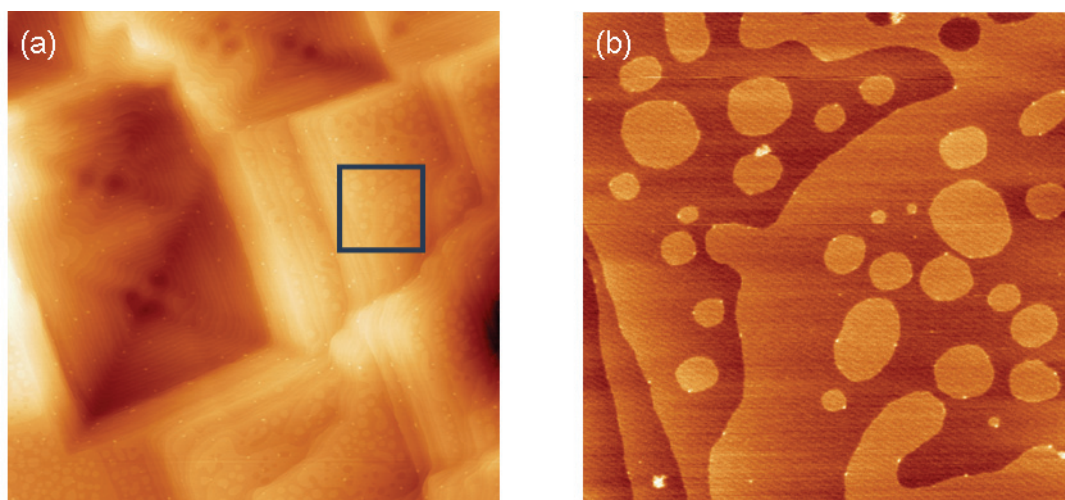


Abbildung 6.25: Topographien einer KBr(100)-Oberfläche nach dem Besprühen mit etwa $150 \mu\text{l}$ Ethanol und dem Trocknen im UHV, aufgenommen mit einem D3100 SPM, TappingModeTM an Luft. Bildgröße: (a) $10.0 \times 10.0 \mu\text{m}^2$, (b) $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}^2$. Der blaue Rahmen in (a) markiert den in (b) dargestellten Bereich.

D3100 SPM im TappingModeTM an Luft durchgeführt wurden. Auswirkungen des Ethanolätzens sind auch in dieser KBr(100)-Oberfläche deutlich zu erkennen. Das Überlagern von mehreren Ätzgruben ist im dargestellten Bereich stark ausgeprägt, aber es gibt auch Stellen, die frei von solchen Strukturveränderungen sind. Dafür treten dort andere Modifikationen der Oberfläche auf, wie die Abbildung 6.25 (b) belegt. Zusätzlich zum im Unterabschnitt 6.3.1 erläuterten Versetzungsätzen kommt es hier zum Abtrag der Oberfläche mit der Ätzrate v_p an Stellen, wo es keine Versetzungen gibt. Da das Aufbringen von Ethanol infolge der Pulsinjektion tröpfchenweise erfolgt, werden keine vollständigen, geschlossenen Kaliumbromidlagen entfernt. Dies ist bei der Rotationsbeschichtung anders, da dabei die Drehbewegung des Probenhalters für ein gleichmäßiges Verteilen des Ethanols auf der KBr(100)-Oberfläche sorgt.

Weil die weitere Analyse dieses Effekts der durch Ethanol induzierten Veränderungen von Kaliumbromidoberflächen mit (100)-Orientierung Hauptbestandteil des folgenden Abschnitts sein wird, bleibt hier nur festzuhalten, dass auch nach Aufbringen von Ethanol mit dem Pulsventil auf eine im Ultrahochvakuum befindliche KBr-Probe mit nachfolgender Trocknung im UHV Schädigungen der vormals glatten Oberfläche zu verzeichnen sind.

6.5 Einfluss von Ethanol auf Kaliumbromid unter UHV-Bedingungen

Um zu klären, wie die Injektion von Ethanol mit dem Pulsventil die Beschaffenheit einer an Luft gespaltenen KBr(100)-Oberfläche auf Bereichen mit einer Mindestgröße von

$500 \times 500 \text{ nm}^2$ verändert, wurde die zu präparierende Probe, von deren Sauberkeit man sich zuvor mittels des Rasterkraftmikroskops überzeugt hatte, in die Präparationskammer überführt und direkt unter dem Pulsventil platziert. Durch einmaliges Öffnen des Ventils wurde soviel Ethanol ins Vakuum eingebracht ($V \geq 30 \text{ } \mu\text{l}$), dass die gemäß der Gleichung 4.2 bestimmte Anzahl von Ethanolmolekülen pro nm^2 ausreichte, um die gesamte KBr(100)-Oberfläche mit mindestens einer Monolage Ethanol zu bedecken. Nachdem der Druck in der Präparationskammer auf denselben Wert wie vor dem Betätigen des Ventils gesunken war, wurde die frisch präparierte Probe ins AFM transferiert. Alle Messungen erfolgten mit dem UHV AFM/STM der Firma OMICRON bei Raumtemperatur, wobei der Druck in der AFM-Kammer stets besser als $3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ war.

6.5.1 Messungen zum frühestmöglichen Zeitpunkt nach der Präparation

Die Abbildung 6.26 dokumentiert das Ergebnis der Injektion von Ethanol auf Kaliumbromid in Form einer Gegenüberstellung zweier Topographie-Aufnahmen. Links ist ein typischer $500 \times 500 \text{ nm}^2$ großer Bereich einer KBr(100)-Oberfläche nach dem Besprühen mit $40 \text{ } \mu\text{l}$ Ethanol gezeigt, rechts zum Vergleich eine saubere Kaliumbromidoberfläche gleicher Größe. Die Aufnahme von Abbildung 6.26 (a) erfolgte zum frühestmöglichen Zeitpunkt nach der Präparation, das heißt, binnen einer halben Stunde nach dem Öffnen des Ventils. Messungen, die zeitlich näher an der Präparation liegen, sind wegen der experimentellen Gegebenheiten nicht möglich, so dass etwaige sofortige Auswirkungen von Ethanol auf Kaliumbromid leider nicht in Rasterkraftmikroskopie-Bildern erfasst werden können. Dass die Injektion von Ethanol auf Kaliumbromid einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Morphologie der Oberfläche hat, sieht man sofort. Vormalis schnurgerade verlaufende

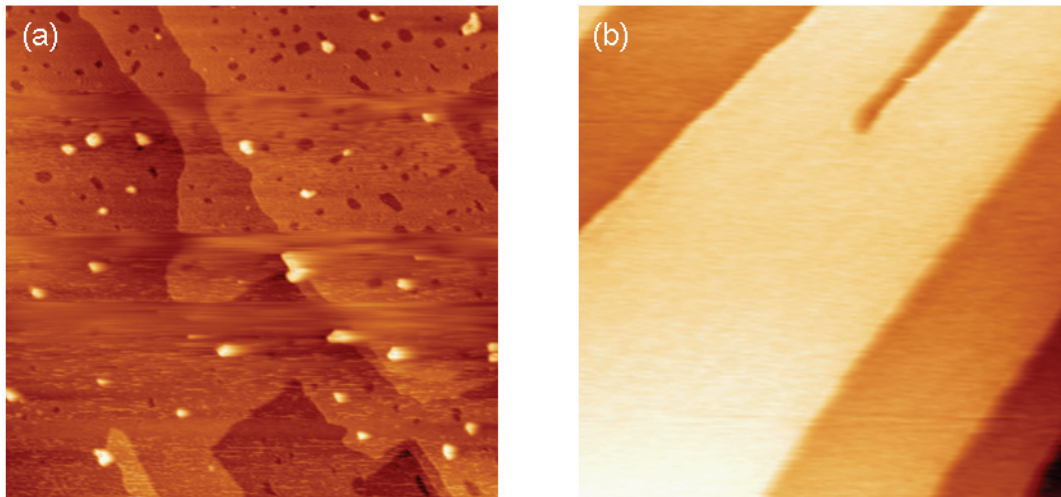


Abbildung 6.26: Vergleich der Topographien von KBr(100)-Oberflächen kurz nach dem Besprühen mit $40 \text{ } \mu\text{l}$ Ethanol (a) und davor (b), aufgenommen mit einem UHV AFM/STM, FM-Modus im Ultrahochvakuum (links: $U_{\text{Gap}} = -10 \text{ V}$, $df = -25 \text{ Hz}$, rechts: $U_{\text{Gap}} = -10 \text{ V}$, $df = -12 \text{ Hz}$). Bildgröße: jeweils $500 \times 500 \text{ nm}^2$.

Stufenkanten (vgl. Abbildung 6.26 (b)) weisen untypische Krümmungen auf, und für gewöhnlich atomar glatte Terrassen sind durchsetzt von Löchern und übersät mit Hügeln (s. Abbildung 6.26 (a)).

Diese schon auf dem großen Scanbereich gut erkennbaren Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit sind noch besser in der Abbildung 6.27 zu beobachten, welche einen $300 \times 300 \text{ nm}^2$ großen Bereich einer mit $150 \mu\text{l}$ Ethanol besprühten KBr(100)-Oberfläche zeigt. Sowohl die drei vor der Präparation nahezu parallel verlaufenden Stufenkanten in der unteren Hälfte des Bildes wie auch die beiden höchstgelegenen Terrassen befinden sich in einem Auflösungsprozess. Aus dem entlang des blauen Pfeils in der Abbildung 6.27 (a) aufgenommenen Höhenprofil ermittelt man für die Tiefe der Ätzlöcher denselben Wert wie für die Höhe eine monoatomaren KBr(100)-Stufenkante, nämlich etwa 0.33 nm , und für die Höhe der sich auf den Terrassen befindlichen Hügel einen Wert von ca. 2 nm (vgl. Abbildung 6.27 (b)). Ob es sich bei den Ablagerungen auf den Terrassen, die vornehmlich an Stufenkanten und den Rändern der Ätzlöcher zu finden sind, um herausgelöstes Kaliumbromid handelt, welches sich nach dem Ätzprozess an bevorzugten Adsorptionsplätzen infolge von Nukleation gesammelt hat, kann anhand von Rasterkraftmikroskopie-Bildern nicht beurteilt werden. Dafür spricht aber die Tatsache, dass sich auf KBr(100)-Oberflächen, die im Zuge der Rotationsbeschichtung mit Ethanol versetzt wurden, keine solchen Erhebungen finden lassen. Herausgelöstes Material wird hierbei wohl infolge der Drehbewegung des Probentellers von der Oberfläche geschleudert.

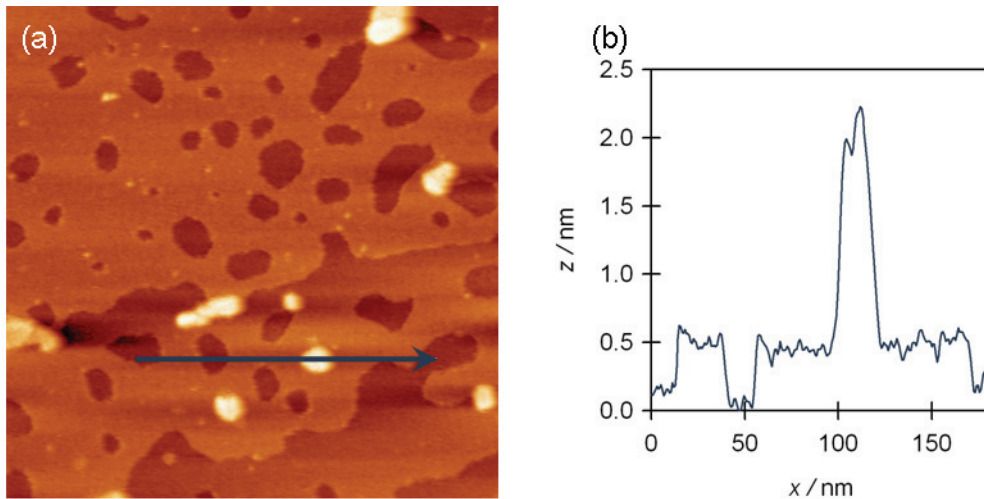


Abbildung 6.27: Topographie (a) einer KBr(100)-Oberfläche kurz nach dem Besprühen mit $150 \mu\text{l}$ Ethanol, aufgenommen mit einem UHV AFM/STM, FM-Modus im Ultrahochvakuum ($U_{\text{Gap}} = +10 \text{ V}$, $df = -5 \text{ Hz}$) und Höhenprofil (b) entlang des blauen Pfeils in (a). Bildgröße: $300 \times 300 \text{ nm}^2$.

6.5.2 Messungen zu späteren Zeitpunkten nach der Präparation

Die Auswertung von Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Präparation von KBr(100) mit Ethanol aufgenommen worden sind, ergibt, dass der Auflösungsprozess der Kaliumbromidoberfläche in verschiedenen Stadien verläuft. Wie im vorangehenden Unterabschnitt erläutert, führt die Ethanol-Injektion zunächst zu einem untypischen Verlauf von Stufenkanten sowie zur Ausbildung von Löchern in und Hügeln auf Terrassen. Diese strukturellen Veränderungen der KBr(100)-Oberfläche sind das typische Erscheinungsbild, das man bis zu etwa zwei Stunden nach der Präparation beobachtet. In einem nachfolgenden Schritt kommt es zu einer stärkeren durch das aufgebrauchte Ethanol verursachten Zersetzung der Kaliumbromidoberfläche. Der „Lochfraß“ schreitet weiter fort, so dass sich anfangs ausgebildete Ätzlöcher vereinigen und die Terrassen der KBr(100)-Oberfläche von Gräben durchzogen werden (vgl. Abbildung 6.28). Bei näherer Betrachtung der Abbildung 6.28 (a) sieht man auf der größten Terrasse noch

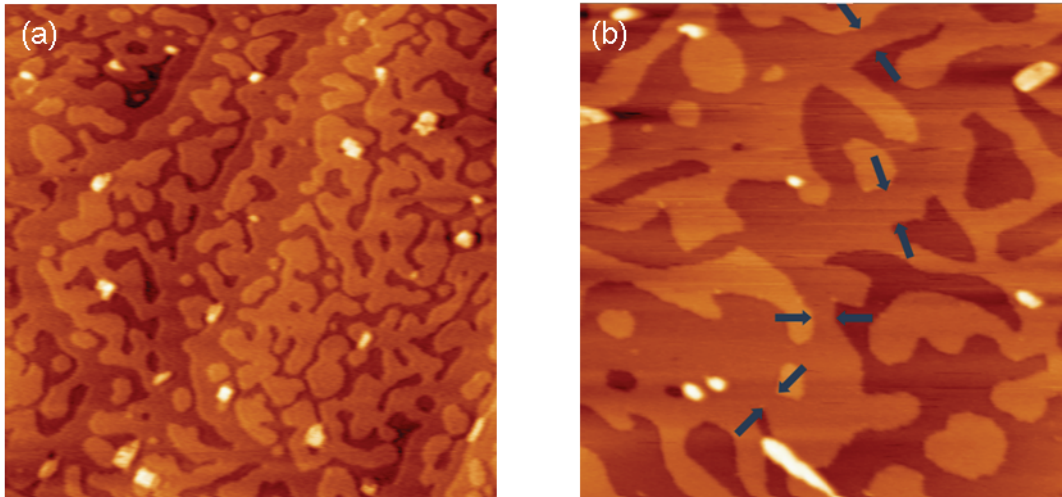


Abbildung 6.28: Topographien von KBr(100)-Oberflächen im fortgeschrittenen Ätzstadium, aufgenommen mit einem UHV AFM/STM, FM-Modus im Ultrahochvakuum (links: $U_{\text{Gap}} = +10 \text{ V}$, $df = -40 \text{ Hz}$, rechts: $U_{\text{Gap}} = -10 \text{ V}$, $df = -9.7 \text{ Hz}$). (a) nach dem Besprühen mit $30 \mu\text{l}$ Ethanol, Bildgröße: $500 \times 500 \text{ nm}^2$. (b) nach dem Besprühen mit $150 \mu\text{l}$ Ethanol, Bildgröße: $300 \times 300 \text{ nm}^2$. Die aufeinander zeigenden Pfeile markieren Stellen, an denen Stufenkanten einen nicht unterschreitbaren Minimalabstand zwischen 10 und 15 nm einnehmen.

einige wenige Ätzlöcher, wie sie für das Anfangsstadium der durch Ethanol ausgelösten Zersetzung typisch sind. Offenbar sind diese noch nicht von den sich ausbildenden Gräben vereinnahmt worden. Ferner beobachtet man, dass sich zwei Stufenkanten, deren Lage sich infolge des Ätzens unter Einfluss des Schwoebel-Effekts [294, 295] verschoben hat, nicht näher als 10 bis 15 nm kommen können. Einige solcher Stellen sind in der Abbildung 6.28 (b) mit jeweils zwei aufeinander zeigenden Pfeilen markiert. Infolge dieser (elektrostatischen) Abstoßung benachbarter Stufenkanten gibt es auf der Oberfläche keine Stellen, die Höhenunterschiede von mehr als dem Wert für eine KBr(100)-Einfachstufe aufweisen.

6.5.3 Messungen nach Ablauf des Ätzprozesses

Anhand des Vergleichs von Rasterkraftmikroskopie-Bildern, deren Aufnahme noch später nach der Ethanol-Injektion erfolgt ist als die im vorhergehenden Unterabschnitt vorgestellten Messungen, lässt sich schlussfolgern, dass der durch das Ethanol verursachte Auflösungsprozess der KBr(100)-Oberfläche irgendwann zum Erliegen kommt. In diesem Stadium ist kein Materialabtrag aus der Oberfläche mehr zu verzeichnen, stattdessen findet eine Umordnung der Oberfläche statt, für welche Diffusion als treibende Kraft anzunehmen ist [296, 297]. Zur Verifizierung dieser Aussage betrachte man die Abbildung 6.29. Dargestellt sind in chronologischer Reihenfolge sechs Topographie-Aufnahmen eines $250 \times 250 \text{ nm}^2$ großen Bereichs einer mit $30 \mu\text{l}$ besprühten KBr(100)-Oberfläche, die einer sich über fast 12 Stunden erstreckenden Langzeitmessung entstammen. Während dieser Zeit wurde der ausgewählte Messbereich nur nach jedem fünften Rastervorgang in Daten erfasst, so dass mit dem Rasterkraftmikroskop Aufnahmen erzielt wurden, die jeweils 33 Minuten auseinanderlagen.

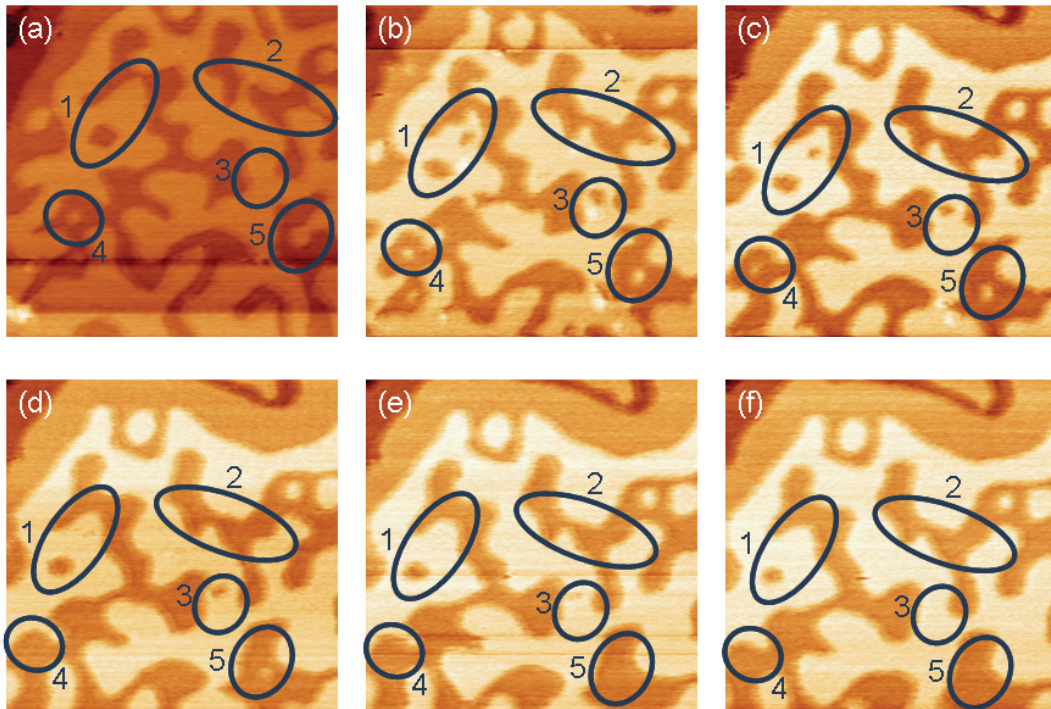


Abbildung 6.29: Langzeitmessung eines $250 \times 250 \text{ nm}^2$ großen Bereichs einer KBr(100)-Oberfläche nach dem Besprühen mit $30 \mu\text{l}$ Ethanol. Die Aufnahme zweier aufeinanderfolgend dargestellter Topographien erfolgte im zeitlichen Abstand von 99 Minuten mit einem UHV AFM/STM im FM-Modus im Ultrahochvakuum ($U_{\text{Gap}} = +10 \text{ V}$, $df = -40 \text{ Hz}$). Die jeweils fünf blauen Ellipsen markieren Stellen, auf welche im Text gesondert eingegangen wird.

Die Abbildung 6.29 (a) entspricht der ersten gespeicherten Topographie-Aufnahme dieser Messreihe. Zwischen zwei aufeinanderfolgend gezeigten Topographien wurden jeweils zwei

ausgelassen, so dass die Abbildung 6.29 die ersten neun Stunden der Langzeitmessung dokumentiert. Nachfolgend aufgetretene Veränderungen der Oberfläche sind zwar noch zu verzeichnen, springen dem Betrachter jedoch nicht sofort ins Auge, so dass auf die Darstellung weiterer Topographien an dieser Stelle verzichtet wird. In der Abbildung 6.29 sind mittels Ellipsen fünf Bereiche der Oberfläche markiert, auf die die Aufmerksamkeit des Lesers im Folgenden gerichtet werden soll.

Die Ellipse 1 schließt eine Stelle ein, wo in der Abbildung 6.29 (a) ein großes, nahezu kreisrundes Loch in der höchstgelegenen Kaliumbromidlage sowie ein Teil einer geraden, spitz zulaufenden Kante zu erkennen sind. In der weiteren zeitlichen Entwicklung der Oberfläche (vgl. Abbildung 6.29 (b) – (f)) verändert dieses Loch seine Form – über elliptisch nach wieder kreisrund – und wird deutlich kleiner. Dafür reißt aber an anderer Stelle der betrachteten Kaliumbromidlage ein Loch auf, welches sich jedoch bald wieder schließt. Hiermit einhergehen Veränderungen an der Kante. Es bildet sich zunächst eine Einbuchtung (s. Abbildung 6.29 (b)), die aber in (c) schon wieder aufgefüllt worden ist. Auch ist eine Abrundung der vormals spitz zulaufenden Kante zu beobachten. In dem durch die Ellipse 2 hervorgehobenen Bereich der Abbildung 6.29 (a) liegen eine Brücke über die tiefer und ein schmaler Graben in der höher gelegenen Kaliumbromidlage. Besagte Brücke bildet sich ausgehend vom oberen Ende zurück, während der erwähnte Graben durch Herstellung einer Verbindung überbrückt wird (s. Abbildung 6.29 (b)). Die neu ausgebildete Brücke verdickt sich zunehmend, bis sie schließlich als solche nicht mehr auszumachen ist. Die kleine durch sie anfangs an einen größeren Kaliumbromidbereich angebundene Insel wird auf diese Weise vereinnahmt. Die Ellipse 3 markiert eine weitere Stelle in der höher gelegenen KBr-Lage, an der sich ein Loch auftut, welches sich durch Schrumpfen zurückbildet, bis es am Ende vollständig verschwunden ist. In der Ellipse 4 sieht man zunächst eine sehr kleine, kreisrunde Insel, deren Größe stetig abnimmt. Bereits in der Abbildung 6.29 (d) taucht diese Struktur nicht mehr auf. Veränderungen an der Landzunge, welcher die Insel vorgelagert ist, sind ebenfalls zu beobachten. Die Ellipse 5 umschließt in der Abbildung 6.29 (a) den Ausgangspunkt einer Inselbildung. Zunächst wird Material aus der höher gelegenen Kaliumbromidschicht abgeschnürt und dann abgestoßen (vgl. Abbildung 6.29 (b)). Die entstandene Insel ist von vergleichbarer Größe wie die in der Ellipse 4 in der Abbildung 6.29 (a) und ebenso instabil, weswegen sie nicht lange Bestand hat und in der Abbildung 6.29 (d) auch nur noch schwach zu erahnen ist. Zu den im Einzelnen beschriebenen Veränderungen kommen Umlagerungen an nahezu allen Kanten, welche auf die hohe Mobilität von Kalium- und Bromidionen bei Raumtemperatur zurückzuführen sind [158, 169].

Die Oberfläche sucht sich ihre stabilste, das heißt, energetisch günstigste Form, indem die Zahl an Ecken zugunsten gerader Kanten minimiert wird. Ferner vergrößert sich das System durch das Wachstum großer Strukturen auf Kosten kleinerer, wie zum Beispiel der Inseln in den Ellipsen 4 und 5, die schließlich sogar ausgelöscht werden (Kelvin-Instabilität [298]). Dieser Prozess ist auch unter dem Namen Ostwald-Reifung bekannt, welcher ursprünglich für einen von selbst ablaufenden kolloidchemischen Reifeprozess disperser Materie zu Ehren des späteren Nobelpreisträgers für Chemie, Wilhelm Ostwald, vergeben wurde [299–305]. Die treibende Kraft für die Ostwald-Reifung ist die Minimierung der freien Energie (Oberflächenspannung) des Systems.

6.5.4 Quantitative Analyse der Ostwald-Reifung

Zur quantitativen Analyse der Ostwald-Reifung wurden die Topographie-Aufnahmen der Langzeitmessung herangezogen. Da sich der mit dem Rasterkraftmikroskop erfasste Messbereich infolge der Drift nach und nach nach oben verschoben hatte (vgl. Abbildung 6.29), konnten die gespeicherten Topographien nicht ohne spezielle Aufbereitung verwendet werden. Es ist wichtig, immer denselben Bereich auf der Probenoberfläche zu betrachten. Daher wurde aus jeder zur Auswertung herangezogenen Aufnahme eine $145 \times 145 \text{ nm}^2$ große Stelle herausgegriffen, in der nur zwei Kaliumbromidlagen mit monoatomarem Abstand vorkommen. Die Abbildung 6.30 veranschaulicht dieses Vorgehen am Beispiel der Topographie, die als nächste nach der in der Abbildung 6.29 (c) gezeigten gespeichert worden ist. Der blaue Rahmen in der Abbildung 6.30 (a) markiert den herausgegriffenen Bereich, für welchen die zugehörige Höhenverteilung ermittelt wurde. Diese zeigt zwei deutliche Maxima, deren Lage durch Anfitzen der Messdaten durch jeweils eine Gauß-Funktion (rote Graphen in der Abbildung 6.30 (b)) zu 0.15 nm und 0.54 nm ermittelt wurde. Für das erste Maximum wurden die Höhenwerte zwischen 0 und 0.22 nm herangezogen, für das zweite der Bereich zwischen 0.43 und 0.74 nm. Durch Differenzbildung der beiden die Lage der Maxima beschreibenden Höhen erhält man den Wert der für die quantitative Auswertung der Ostwald-Reifung benötigten Fluthöhe, im vorliegenden Fall also 0.39 nm.

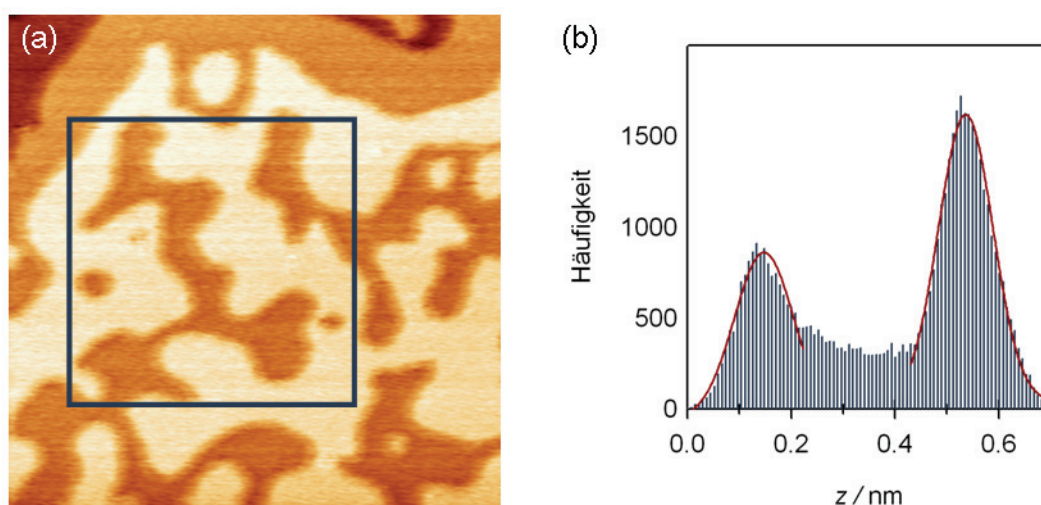


Abbildung 6.30: Ermittlung der Fluthöhe zur quantitativen Auswertung der Ostwald-Reifung. Das Vorgehen ist dem Text zu entnehmen. (a) Topographie einer KBr(100)-Oberfläche nach dem Besprühen mit $30 \mu\text{l}$ Ethanol, aufgenommen mit einem UHV AFM/STM, FM-Modus im Ultrahochvakuum ($U_{\text{Gap}} = +10 \text{ V}$, $df = -40 \text{ Hz}$), Bildgröße: $250 \times 250 \text{ nm}^2$. (b) Höhenverteilung des in (a) blau gekennzeichneten $145 \times 145 \text{ nm}^2$ großen Bereichs mit Beschreibung durch Gauß-Funktionen (rote durchgezogene Linien).

Mittels der kostenfreien SPM-Software WSxM [7] (Version: 4.0 Develop 11.4) wurden der Anteil der tiefer gelegenen Kaliumbromidlage bezogen auf die insgesamt betrachtete Fläche von $145 \times 145 \text{ nm}^2$ und die Gesamtlänge der Stufenkanten in der Topographie ermittelt.

Dies erfolgte mit dem im SPM Process menu implementierten Befehl *Flooding*. Mit den unter Settings wählbaren Optionen *Find Holes* und *View Perimeters* wurden alle Löcher gesucht, die tiefer als die aus der Höhenverteilung bestimmte, im Feld *Max. Height* (\AA) einzutragende Fluthöhe lagen, sowie die umgebenden Kanten. Durch Drücken des *Apply*-Buttons wurden dann vom Programm automatisch die in der Abbildung 6.31 graphisch gegen die Zeit aufgetragenen Messgrößen ausgegeben. Jeweils ein Wertepaar wird in den Graphiken (a) bis (c) durch ein blaues Karo symbolisiert, die durchgezogenen blauen Linien sind Ausgleichsgeraden. Auf das Einzeichnen von Fehlerbalken in die drei Graphiken der Abbildung 6.31 wurde bewusst verzichtet, weil es sehr schwierig ist, den Fehler, den man bei der manuellen Auswahl der zur Auswertung herangezogenen Topographiebereiche macht, in einem Zahlenwert zu erfassen. Es ist aber anzunehmen, dass die der quantitativen Analyse der Ostwald-Reifung zugrunde liegenden Daten nur geringfügig von den „wahren“ Werten abweichen, so dass die eingezeichneten Ausgleichsgeraden in jedem Fall innerhalb der hier nicht vorhandenen Grenzen für den Größtfehler verlaufen sollten.

In der Auftragung des prozentualen Flächenanteils gegen die Zeit sieht man, dass die einzelnen Messwerte um einen Wert von 38.81% streuen (blaue Linie in der Abbildung 6.31 (a)). Der Anteil der tiefer gelegenen Kaliumbromidschicht an der Gesamtfläche bleibt – wie auch die Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen (vgl. Abbildung 6.29) haben vermuten lassen – über den insgesamt beobachteten Zeitraum von fast 12 Stunden gleich. Anders verhält es sich mit der Kantenlänge (s. Abbildung 6.31 (b)). Diese nimmt mit der Zeit kontinuierlich ab, was durch eine Gerade mit negativer Steigung gut veranschaulicht werden kann. Demnach verringert sich die Kantenlänge ausgehend von $1.966\ \mu\text{m}$ zu Beginn der Messreihe stündlich um ca. 29 nm. Auch diese Feststellung ist konsistent mit dem aus den im vorherigen Unterabschnitt gezeigten Topographie-Aufnahmen gewonnenen Eindruck, dass sich die Kanten im Laufe der Zeit immer mehr begradigen und Aus- wie Einbuchtungen in ihnen verschwinden. Zur Erstellung der dritten Graphik wurde der mit der WSxM-Software ermittelte Flächenanteil durch Multiplikation mit $145 \times 145\ \text{nm}^2$ in eine absolute Fläche umgerechnet und diese zur Kantenlänge ins Verhältnis gesetzt. Die auf diese Weise erhaltenen Werte wurden ebenfalls gegen die Zeit aufgetragen (s. Abbildung 6.31 (c)) und lassen sich durch eine Gerade mit Steigung von $0.08\ \text{nm/h}$ und Achsenabschnitt $4.11\ \text{nm}$ beschreiben. Der Verlauf der Geraden folgt zwangsläufig aus der Konstanz des Flächenanteils über die Dauer der Langzeitmessung und dem linearen Abfall der Kantenlänge mit der Zeit. Es ist offensichtlich, dass es für die Kaliumbromidoberfläche nach Ablauf aller Ätzprozesse im Zuge der Ostwald-Reifung günstig ist, eine Form mit möglichst großem Verhältnis von Fläche zu Kantenlänge einzunehmen. Hierin besteht eine Analogie zum Wachstum von Kristallen. Große Kristalle haben ein größeres Verhältnis von Volumen zu Oberfläche als kleine und sind dadurch energetisch begünstigt.

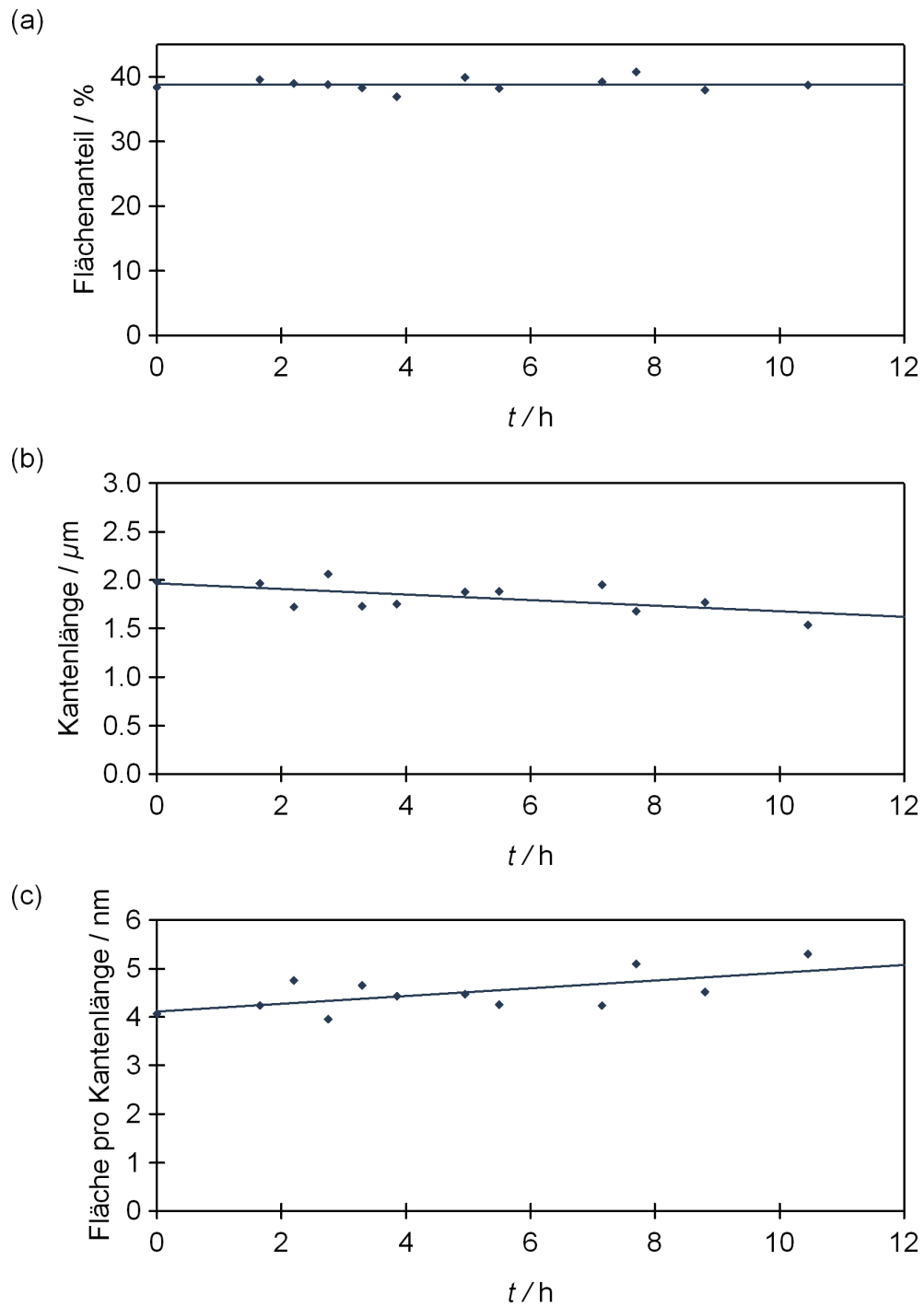


Abbildung 6.31: Zeitliche Entwicklung der Ostwald-Reifung. Aufgetragen sind der Anteil der tiefer gelegenen Kaliumbromidlage an der Gesamtfläche (a), die Kantenlänge (b) sowie das Verhältnis von Fläche pro Kantenlänge (c) gegen die Zeit. Blaue Karos: Messwerte, blaue durchgezogene Linien: Ausgleichsgeraden.

6.5.5 Messungen nach dem Heizen

Heizen beschleunigt den in den Unterabschnitten 6.5.3 und 6.5.4 beschriebenen Vorgang der Ostwald-Reifung, wie die Abbildung 6.32 zeigt. Links dargestellt ist eine $500 \times 500 \text{ nm}^2$ große Topographie, die auf der Probe aufgenommen worden ist, die auch schon in der Langzeitmessung gerastert worden war. Die Aufnahme erfolgte nach 20-minütigem Heizen der Probe, wobei die Temperatur 100°C nicht überschritten hatte. Weit unterhalb von Schmelz- und Siedepunkt von Kaliumbromid (732°C und 1380°C) kann es zu keinem Materialverlust durch Verdampfen kommen. Allerdings ist eine thermisch induzierte Umordnung der Oberfläche – wie sie auch im vorliegenden Fall beobachtet wird – möglich [161]. Im Vergleich zu den Messungen vor dem Heizen (s. Abbildung 6.31 und 6.30) präsentiert sich die Oberfläche nach der Wärmezufuhr geordneter. Der gezeigte Bereich wird dominiert von einer großen, zusammenhängenden Terrasse, welche von vielen monoatomar tiefen Löchern durchsetzt ist. Das Erscheinungsbild ähnelt den Topographien, die früh nach der Präparation mit dem Pulsventil aufgenommen wurden (vgl. Unterabschnitt 6.5.1), nur mit dem Unterschied, dass die nm-hohen Erhebungen fehlen, weil das Material, aus dem sie bestanden haben, im Zuge der Ostwald-Reifung wieder in die Oberfläche eingebaut worden sein könnte. Dieser Oberfläche gegenübergestellt ist eine $300 \times 300 \text{ nm}^2$

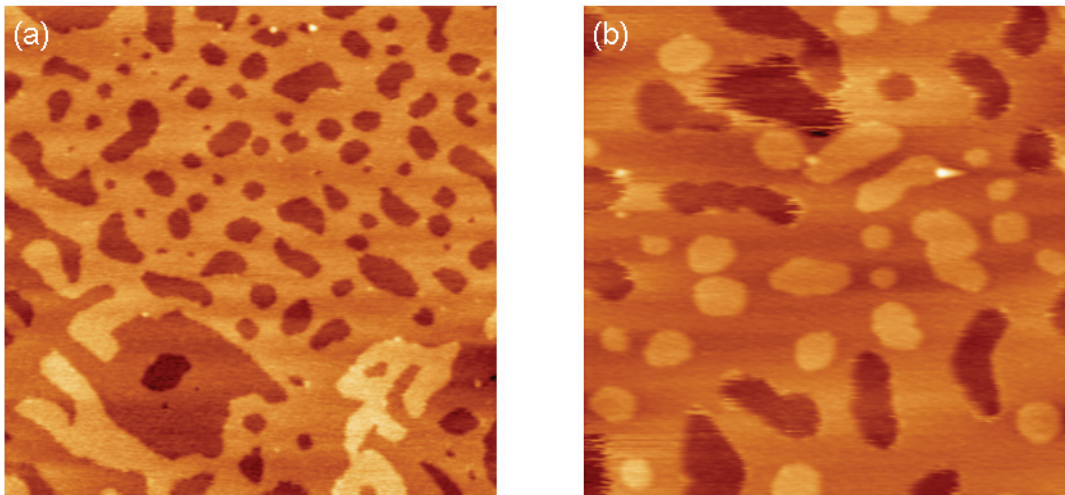


Abbildung 6.32: Einfluss des Heizens auf die Ostwald-Reifung einer mit Ethanol besprühten KBr(100)-Oberfläche anhand des Vergleichs zweier Topographien, aufgenommen mit einem UHV AFM/STM, FM-Modus im Ultrahochvakuum (links: $U_{\text{Gap}} = -0.1 \text{ V}$, $df = -34.4 \text{ Hz}$, rechts: $U_{\text{Gap}} = 0 \text{ V}$, $df = -4 \text{ Hz}$). Bildgröße: (a) $500 \times 500 \text{ nm}^2$, (b) $300 \times 300 \text{ nm}^2$.

große Topographie einer Kaliumbromidprobe, welche fünf Tage vor der Aufnahme mit dem Rasterkraftmikroskop mit $150 \mu\text{l}$ Ethanol besprüht worden war (s. Abbildung 6.32 (b)). Zu sehen sind hier drei Kaliumbromidlagen, von denen die mittlere wie die große Terrasse in (a) aussieht. Allerdings ist diese Lage von vielen kleinen KBr-Inseln übersät, die sich noch nicht wie in der Abbildung 6.32 (a) rechts unten zu einem zusammenhängenden Gebilde zusammengefunden haben. Ein solches Arrangement könnte sich im Laufe der Zeit oder

aber thermisch aktiviert auch hier noch ausbilden. Wie diese Oberfläche zwei Monate nach der Präparation aussieht, wurde bereits anhand einer $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}^2$ Topographie in der Abbildung 6.25 (b) gezeigt. Es gibt auch zu diesem Zeitpunkt noch runde Inseln auf darunter liegenden Kaliumbromidlagen. Die Inseln sind teilweise größer als zuvor und haben sich – wie am unteren Bildrand rechts zu erkennen ist – tatsächlich zu einem zusammenhängenden Gebiet vereinigt. Auch hat die Zahl an Löchern deutlich abgenommen, so dass die KBr-Schichten fast vollständig geschlossen sind.

Das Schlussfazit, welches man aus den in diesem Kapitel präsentierten Messergebnissen ziehen kann, lässt sich folgendermaßen formulieren. Für die Wechselwirkung von analysenreinem Ethanol mit KBr(100)-Oberflächen trifft das in der Einleitung als dritte Möglichkeit erwogene Szenario zu. Das Lösungsmittel zerstört eine saubere KBr(100)-Oberfläche, wenn man es an Luft, unter Argonatmosphäre oder im Ultrahochvakuum mit der Oberfläche in Kontakt treten lässt. Dabei kann das Aufbringen mittels der Rotationsbeschichtung oder der Pulsventiltechnik erfolgen. Auf der Makroskala kommt es zur Ausbildung von lateral über mehrere Mikrometer ausgedehnten Ätzgruben in Form von inversen Stufenpyramiden, die stets viele Nanometer tief sind. Auch auf der Mikroskala, worunter im Rahmen der vorliegenden Arbeit Bereiche kleiner als $500 \times 500 \text{ nm}^2$ zu verstehen sind, bilden sich unter dem Einfluss von Ethanol Vertiefungen in der Oberfläche. Diese Ätzlöcher sind monoatomar tief und vereinigen sich mit der Zeit durch die Ausbildung von Gräben miteinander, so dass die Oberfläche bereits wenige Stunden nach der Präparation nichts mehr mit einer gewöhnlichen KBr(100)-Oberfläche gemein hat. Der Auflösungsprozess kommt irgendwann zum Erliegen, und die Oberfläche organisiert sich infolge der Ostwald-Reifung um. Diese Umlagerung kann durch das Heizen der Probe beschleunigt werden.

Kapitel 7

Molekulare Magnete auf Isolatoroberflächen

In diesem Kapitel werden zwei Systeme molekularer Magnete auf Isolatoroberflächen vorgestellt, namentlich Galvinoxyl auf KBr(100) und Galvinoxyl auf CaF₂(111). Beide Male erfolgte die Präparation der als Substrat dienenden Oberflächen durch das Spalten an Luft und die der dann schließlich untersuchten Proben mittels der im Abschnitt 4.2 beschriebenen Pulsventiltechnik, so dass die Interpretation der Messergebnisse vor dem Hintergrund der Fragestellung erfolgen muss, was das Lösungsmittel allein (hier: Ethanol) mit dem gewählten Substrat macht. Eine CaF₂(111)-Oberfläche, die durch das Spalten an Luft präpariert und anschließend mit Ethanol versetzt worden ist, ist ununterscheidbar von einer, die nicht benetzt worden ist. Für dieses Substrat sollte es also möglich sein, Auswirkungen der Deposition von Galvinoxyl direkt aus einem Vorher-Nachher-Vergleich der verwendeten Probenoberfläche abzuleiten. Anders verhält es sich für eine KBr(100)-Oberfläche, die durch das Spalten an Luft präpariert und anschließend mit dem Lösungsmittel versetzt worden ist. Nach dem im vorausgegangenen Kapitel Geschriebenen zeigen sich sowohl auf der Makro- als auch auf der Mikroskala signifikante strukturelle Veränderungen der Oberfläche, die durch ethanolinduziertes Lösungsätzen hervorgerufen werden. Für das Aufbringen von Molekülen ist im Wesentlichen das interessant, was auf Bereichen kleiner als $500 \times 500 \text{ nm}^2$ passiert. Früh nach dem Besprühen des Substrats mit dem Lösungsmittel bis etwa zwei Stunden danach weisen Kaliumbromidterrassen monoatomar tiefe Löcher unterschiedlicher Größe sowie im Auflösungsprozess befindliche Stufenkanten auf (s. Abbildungen 6.26 (a) und 6.27 (a)). In der Folgezeit schreitet der „Lochfraß“ weiter fort (s. Abbildung 6.28), bis er schließlich zum Erliegen kommt und nur noch eine Umordnung der Oberfläche erfolgt (s. Abbildungen 6.29 und 6.32). Die beobachteten Entwicklungsstadien einer Kaliumbromidoberfläche unter dem Einfluss von Ethanol geben Anlass dazu, zu ergründen, was mit der Zeit wohl mit einer KBr(100)-Oberfläche passieren wird, wenn man diese mit einer vergleichbaren Menge des Lösungsmittels inklusive darin gelöstem Galvinoxyl besprüht.

7.1 Zeitliche Entwicklung einer mit Ethanol und Galvinoxyl besprühten KBr(100)-Oberfläche

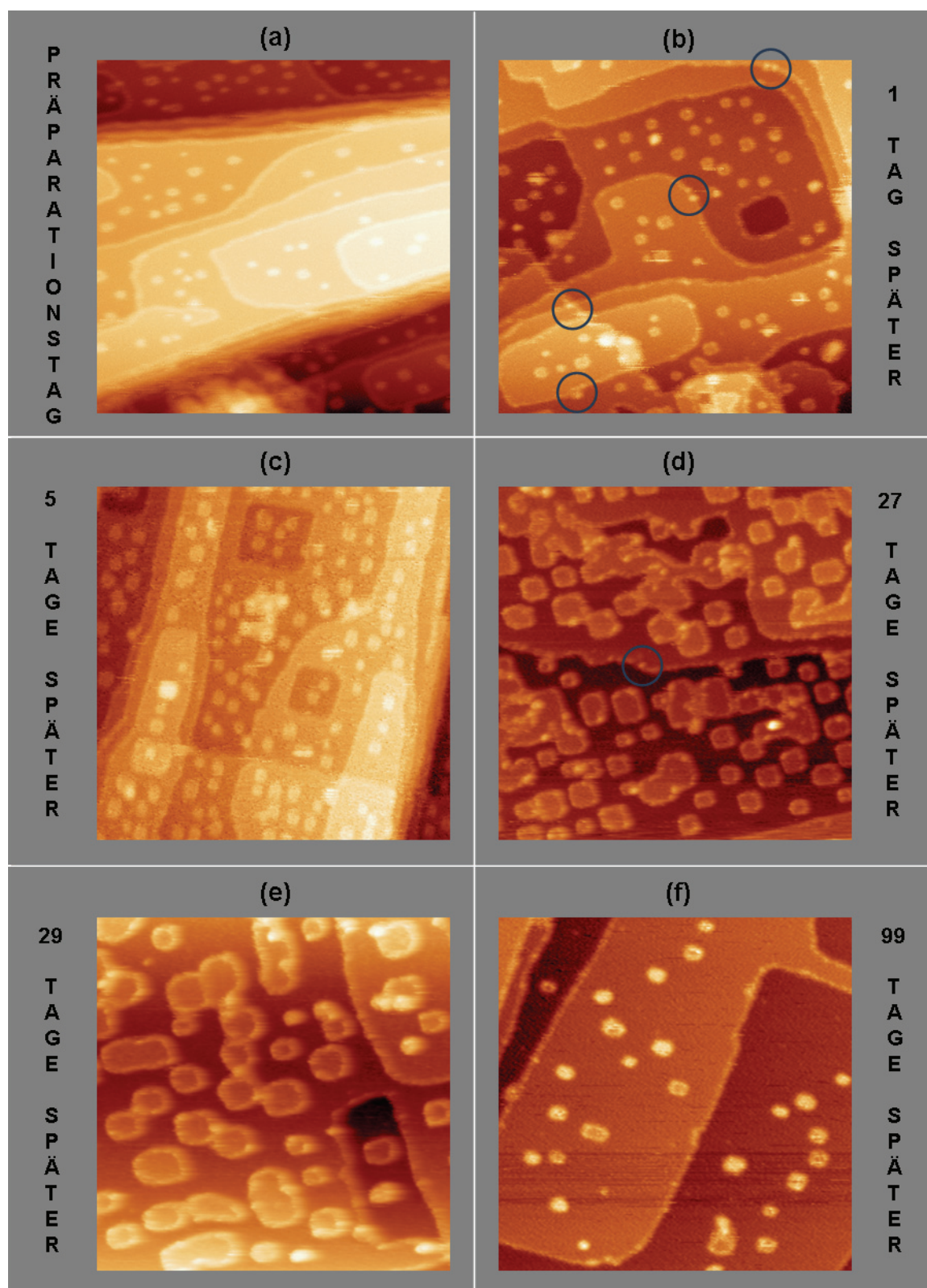
Sowohl die in diesem als auch im folgenden Abschnitt gezeigten Rasterkraftmikroskopie-Aufnahmen entstammen zwar alle derselben Oberfläche, sind jedoch repräsentativ für weitere Proben, die auf ähnliche Weise präpariert worden sind. Dem Spalten an Luft zwecks

Präparation einer sauberen KBr(100)-Oberfläche (Analyse mittels dynamischer Rasterkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum bis hin zur atomaren Auflösung, s. Abbildung 5.6) folgte der Transfer in die mit dem Pulsventil ausgestattete Präparationskammer, in welcher die Probe unter Ultrahochvakuumbedingungen mit etwa 40 μl einer Lösung besprüht wurde, in der umgerechnet auf einen Liter Ethanol 20 mg Galvinoxyl gelöst waren. Mit $\phi = 20 \text{ mg/l}$ sind gemäß der Gleichung 4.2 rund 300 Galvinoxylmoleküle auf einer Fläche von $100 \times 100 \text{ nm}^2$ zu erwarten, was einer Bedeckung von mehr als drei, aber weniger als fünf Prozent entspricht, wenn man jedem Molekül einen Platzbedarf von $(1.0 - 1.5) \text{ nm}^2$ zuschreibt und dreidimensionales Wachstum in die Höhe vernachlässigt.

Wie man durch einen Vergleich der Abbildung 7.1 (a) mit der Abbildung 6.26 (a) sehen kann, unterscheidet sich die am Tag der Präparation aufgenommene Topographie eines $200 \times 200 \text{ nm}^2$ großen Bereichs der nach obigem Vorgehen präparierten Probenoberfläche deutlich von der einer nur mit dem Lösungsmittel besprühten KBr(100)-Oberfläche. Weder sind zu erwartende Ätzlöcher sichtbar noch zeigen die Stufenkanten Anzeichen eines Auflösungsprozesses. Stattdessen sind sie überall um mindestens 0.2 nm überhöht. Da diese Aussage auch für alle weiteren in der Abbildung 7.1 zusammengestellten Topographien zutrifft, ist die Stufenkantenüberhöhung in der Abbildung 7.1 (a) nicht auf den hier absichtlich nicht durchgeführten Abgleich des Kontaktpotenzials, der sonst zum üblichen Messablauf gehört, zurückzuführen, sondern echt. Addiert man die 0.2 nm für die Stufenkantenüberhöhung zu den 0.33 nm für die Höhe einer monoatomaren Stufenkante, kommt man auf etwa 0.5 nm. Hin und wieder findet man aber auch doppelt so große Höhenunterschiede zwischen der tiefer gelegenen Terrasse und dem Maximum von Erhöhungen an Stufenkanten. Einige solcher Stellen sind in den Topographien der Abbildung 7.1 durch blaue Kreise markiert. Die Pulsinjektion von Galvinoxyl aus einer Ethanolösung zieht somit eine uneinheitliche Überhöhung der Stufenkanten des Substrats nach sich. Derartige Effekte sind weder für KBr(100)-Oberflächen zu beobachten, die nach dem Spalten keine weiteren präparativen Schritte erfahren haben, sozusagen unbehandelt sind, noch für solche, die mit Ethanol ohne darin gelöstes Galvinoxyl besprüht worden sind. Zur Veranschaulichung dieses Sachverhalts sind in der Abbildung 7.2 drei $200 \times 245 \text{ nm}^2$ große Topographien nebeneinandergestellt, die das typische Erscheinungsbild von KBr-Stufenkanten auf einer (a) unbehandelten, einer (b) nur mit Ethanol und einer (c) mit Ethanol und Galvinoxyl gleichzeitig versetzten Oberfläche zeigen. Da das Aussehen der Stufenkanten direkt mit der Art der Präparation der Probe korreliert werden kann, ist davon auszugehen, dass die Adsorption von Galvinoxylmolekülen an den Stufenkanten des Substrats zur uneinheitlichen Dekoration derselben führt. Dass Kaliumbromidstufenkanten beliebte Adsorptionsplätze für Moleküle bieten, zeigen auch die Untersuchungen von Nony *et al.* zur Molekularstrahldeposition von

Abbildung 7.1: Topographien von $200 \times 200 \text{ nm}^2$ großen Bereichen einer mit etwa 40 μl einer Lösung, die 20 mg Galvinoxyl pro Liter Ethanol enthielt, besprühten KBr(100)-Oberfläche, zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Präparation durch Pulsinjektion mit einem UHV AFM/STM im FM-Modus im Ultrahochvakuum aufgenommen. U_{Gap} und df : (a) 0 V, -14.4 Hz, (b) 0 V, -3 Hz, (c) 0 V, -4.9 Hz, (d) +2 V, -7 Hz, (e) +1.75 V, -3 Hz, (f) 0 V, -3 Hz.

7.1 Zeitliche Entwicklung einer mit Ethanol und Galvinoxyl besprühten KBr(100)-Oberfläche



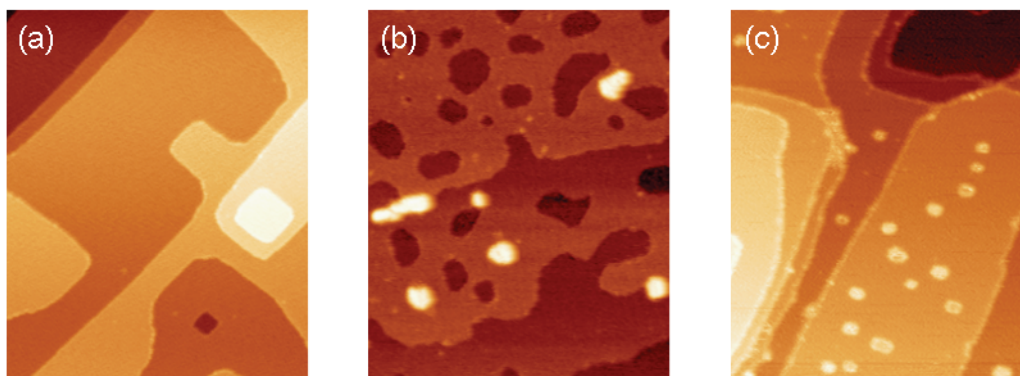


Abbildung 7.2: Topographien zum Vergleich von Stufenkanten auf einer unbehandelten (a), einer mit 150 μl Ethanol besprühten (b) und einer mit etwa 40 μl einer Lösung, die 20 mg Galvinoxyl pro Liter Ethanol enthielt, besprühten KBr(100)-Oberfläche (c), aufgenommen mit einem UHV AFM/STM im FM-Modus im Ultrahochvakuum (U_{Gap} und df : (a) +2.5 V, -5 Hz, (b) +10 V, -5 Hz, (c) 0 V, -3 Hz). Bildgröße: jeweils $200 \times 245 \text{ nm}^2$.

Cu-TBPP und SubPc auf KBr(100)-Oberflächen [57, 186]. Neben diesen Molekülen neigt also offenbar auch Galvinoxyl dazu, diese exponierten Stellen einer Oberfläche zu besetzen, und zwar sogar in dem Maße, dass alle Kanten in der Abbildung 7.1 überhöht erscheinen. Die Überhöhung der Kanten ist aber nicht das Einzige, was dem Betrachter der Abbildung 7.1 (a) sofort ins Auge fällt. Anstelle der zu erwarteten Ätzlöcher in den Terrassen findet man Erhebungen auf diesen. Dabei stimmen die laterale Ausdehnung dieser inselartigen Nanostrukturen, ihre zufällige Verteilung über das Substrat und die Häufigkeit des Auftretens mit den entsprechenden Eigenschaften der Ätzlöcher in einer mit einer vergleichbaren Menge des reinen Lösungsmittels besprühten Probe überein, so dass folgender Schluss nahe liegend ist. Durch das Öffnen des Magnetventils im Zuge der Präparation mit der Pulsventiltechnik kommen sowohl Ethanol- als auch Galvinoxylmoleküle ins Vakuum und schließlich mit der KBr(100)-Oberfläche in Kontakt. Das Lösungsmittel beginnt die Oberfläche anzuätzen, aber die Auflösung kann nicht in dem Maße erfolgen, wie es der Fall wäre, wenn kein Galvinoxyl anwesend wäre. Die von Ethanol verursachten Ätzlöcher stellen ideale Adsorptionsplätze für die Galvinoxylmoleküle dar, weswegen alle lösungsmittelinduzierten Vertiefungen der Oberfläche alsbald mit Galvinoxyl aufgefüllt sind. Da jede der drei Abmessungen eines Galvinoxylmoleküls größer ist (s. Abbildung 7.5) als eine monoatomare Stufenkante einer KBr(100)-Oberfläche hoch (0.33 nm), erscheinen die in Ätzlöchern gefangenen Galvinoxylmoleküle als inselartige Nanostrukturen auf den Terrassen des Substrats.

Den Einschluss von Molekülen in monoatomaren Vertiefungen der Substratoberfläche, die auf andere Art und Weise als hier erzeugt worden sind, kennt man auch von anderen Systemen. So konnten beispielsweise Nony *et al.* sowohl PTCDA- [57] als auch SubPc-Moleküle [186] auf KBr(100)-Oberflächen zur Adsorption in rechteckigen Gruben bringen, welche durch den kurzzeitigen Beschuss mit niederenergetischen Elektronen erzeugt worden

waren. Generell ist es wegen der hohen Mobilität von Molekülen auf Isolatoroberflächen bei Raumtemperatur, weswegen im vorliegenden Fall auch nie Galvinoxylmoleküle auf den freien Flächen der Terrassen zwischen den Inseln beobachtet werden konnten, und der geringen Bindungsaffinität zum Substrat sinnvoll, die beabsichtigte Adsorption durch die Vorstrukturierung des Substrats in geordnete Bahnen zu lenken. Wie das in diesem Abschnitt vorgestellte Aufbringen von Galvinoxylmolekülen mittels der Pulsinjektion einer auf Ethanol basierenden Präparationslösung auf KBr(100)-Oberflächen zeigt, kann man sich bei geeigneter Abstimmung von Deponens, Lösungsmittel und Substrat aufeinander, den bei Nony *et al.* zur Molekularstrahldeposition von SubPc-Molekülen auf KBr(100)-Oberflächen nötigen Schritt der Oberflächenvorstrukturierung sparen und ein bezüglich des Aussehens der beiden Probenoberflächen verblüffend ähnliches Resultat erzielen, wie der in der Abbildung 7.3 angestellte Vergleich zeigt. Substratvorbereitung und Moleküladsorption

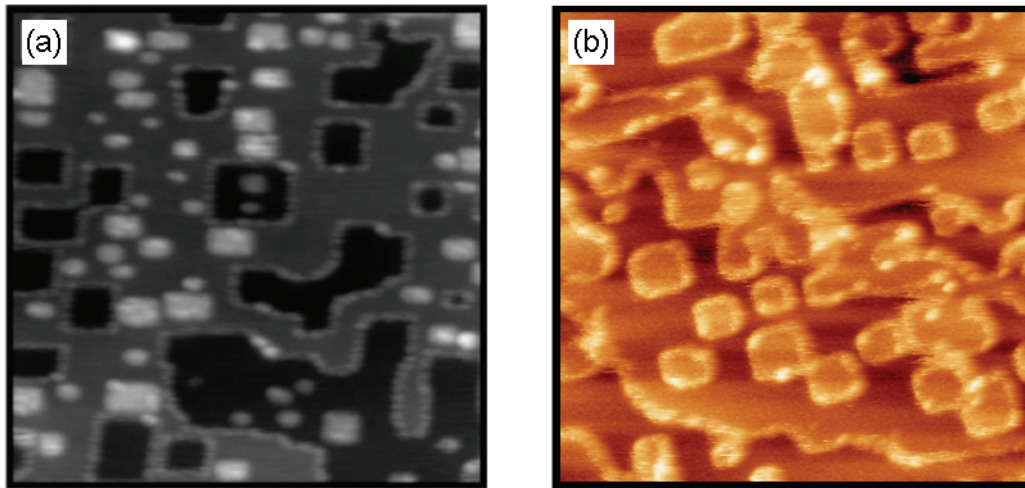


Abbildung 7.3: Vergleich einer der Referenz [186] entnommenen Topographie, die das Ergebnis der Molekularstrahldeposition von SubPc auf eine mittels Elektronen vorstrukturierte KBr(100)-Oberfläche zeigt, mit einer Topographie einer mit etwa 40 μl einer Lösung, die 20 mg Galvinoxyl pro Liter Ethanol enthielt, besprühten KBr(100)-Oberfläche, die 27 Tage nach der Pulsinjektion mit einem UHV AFM/STM im FM-Modus im Ultrahochvakuum ($U_{\text{Gap}} = +2 \text{ V}$, $df = -7 \text{ Hz}$) aufgenommen worden ist. Bildgröße: (a) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, (b) $150 \times 150 \text{ nm}^2$.

in nur einem einzigen Präparationsgang sind daher als besonderer Vorzug der Verwendung der Pulsventiltechnik zu bewerten, der noch in keiner anderen Veröffentlichung über die Verwendung der Pulsinjektion zur Deposition von Molekülen auf Oberflächen erkannt und hervorgehoben worden ist (vgl. Unterabschnitt 4.2.3).

Eine mit Ethanol und Galvinoxyl gleichzeitig besprühte KBr(100)-Oberfläche unterscheidet sich aber nicht nur nahezu unmittelbar nach der Präparation von einer nur mit dem Lösungsmittel versetzten Kaliumbromidprobe, sondern auch zu jedem späteren Zeitpunkt. Während sich letztere, wie im vorausgegangenen Kapitel aufgezeigt, nämlich im Laufe der

Zeit verändert, bleibt das Erscheinungsbild ersterer über mehr als drei Monate erhalten, wie die Abbildung 7.1 belegt. Die Zugabe des molekularen Magneten Galvinoxyl zum Lösungsmittel Ethanol konserviert offenbar die früh nach der Probenpräparation eingenommene Struktur der besprühten KBr(100)-Oberfläche. Daher sind die Topographien vom Präparationstag, dem Tag darauf und fünf Tagen später nicht voneinander zu unterscheiden (s. Abbildung 7.1 (a) – (c)), und selbst die 99 Tage nach der Pulsinjektion aufgenommene Rasterkraftmikroskopie-Aufnahme (s. Abbildung 7.1 (f)) sieht ähnlich aus. Folglich ist anzunehmen, dass die Galvinoxylmolekülsinseln in den Topographien, die 27 beziehungsweise 29 Tage nach der Präparation aufgezeichnet worden sind (s. Abbildung 7.1 (d) und (e)), nicht deshalb größer als offenbar üblich sind, weil Inseln zusammengewachsen wären, sich die Oberfläche also zeitlich verändert hätte, sondern weil an den betrachteten Stellen anfänglich einfach mehr Ethanol gewesen ist, welches die Kaliumbromidoberfläche angeätzt hat. Ob der verstärkte Ätzeinfluss des Lösungsmittels mit der Zahl an Stufenkanten im betreffenden Bereich zusammenhängt, kann auf der Basis der vorliegenden Messdaten nicht geklärt werden. Es ist aber auffällig, dass es viele kleine Inseln gibt, wo viele Stufenkanten sind, und große Inseln vermehrt dort zu finden sind, wo das Substrat schwächer gestuft ist. Zu beachten ist auch, dass zum Abgleich des Kontaktpotenzials zur Aufnahme der in der Abbildung 7.1 (d) und (e) gezeigten Topographien das Anlegen einer von Null verschiedenen Spannung ($U_{\text{Gap}} \approx +2 \text{ V}$) nötig war, während alle anderen Messungen mit $U_{\text{Gap}} = 0 \text{ V}$ durchgeführt werden konnten. Vermutlich hat es daher auch keine Rolle gespielt, dass zur Aufzeichnung der ersten Topographie in der Abbildung 7.1 bewusst auf den Abgleich des Kontaktpotenzials verzichtet worden war, um das Aussehen der Probenoberfläche möglichst zeitnah nach der Präparation rastersondenmikroskopisch festhalten zu können.

Da mit dem Rasterkraftmikroskop auf der untersuchten Probe häufiger Topographien abgebildet werden konnten, die denen der Abbildung 7.1 (a) – (c) und (f) glichen, und nicht den beiden anderen, sollen die erstgenannten als typisch für eine mit Galvinoxyl und Ethanol gleichzeitig besprühte KBr(100)-Oberfläche angesehen werden – zumindestens dann, wenn für die Lösung gilt: $\phi \approx 20 \text{ mg/l}$. In diesem Sinne zeigt die Abbildung 7.4 das charakteristische Erscheinungsbild einer derart präparierten Probe zu einem beliebigen Zeitpunkt nach der Pulsinjektion. Obwohl es für das Aussehen unerheblich ist, sei der Vollständigkeit halber erwähnt, dass es sich um die Ergebnisse einer am Tag nach der Pulsinjektion durchgeführten Messserie handelt. In der Abbildung 7.4 (a) ist ein $250 \times 350 \text{ nm}^2$ großer Bereich der Probenoberfläche zu sehen. Einen mit besserer Auflösung gerasterten, $107 \times 150 \text{ nm}^2$ messenden Ausschnitt hieraus zeigt die Topographie in der Mitte der Abbildung. Die Abbildung 7.4 (c) beinhaltet schließlich nur noch $35 \times 50 \text{ nm}^2$ des zuvor abgebildeten Probenbereichs und zeigt einige Galvinoxylmolekülsinseln in hoher Auflösung. Wie die KBr-Stufenkanten in den beiden nebenstehenden Topographien sind die Inselränder um 0.2 nm , stellenweise auch stärker überhöht. Ursächlich hierfür ist wohl wiederum die Art der Adsorption von Galvinoxylmolekülen, die an den Inselrändern offensichtlich eine andere Ausrichtung untereinander und zum Substrat bevorzugen als in den Inseln. Deswegen wird den Inselkanten im folgenden Abschnitt, der sich näher mit der Inselstruktur beschäftigt, keine weitere Bedeutung geschenkt.

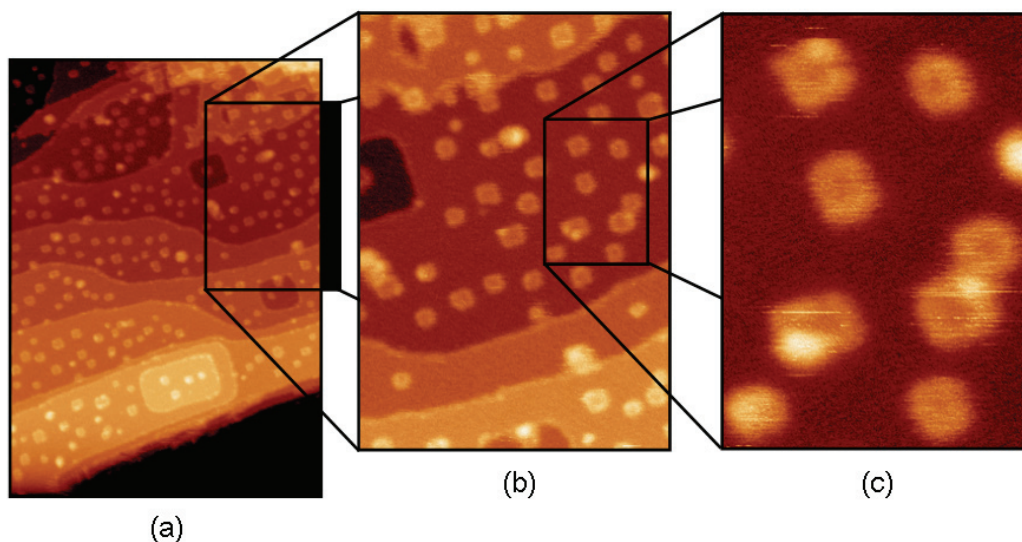


Abbildung 7.4: Typische Topographien einer mit etwa 40 μl einer Lösung, die 20 mg Galvinoxyl pro Liter Ethanol enthielt, besprühten KBr(100)-Oberfläche, aufgenommen mit einem UHV AFM/STM im FM-Modus im Ultrahochvakuum ($U_{\text{Gap}} = 0 \text{ V}$, $df = -6 \text{ Hz}$). Bildgröße: (a) $250 \times 350 \text{ nm}^2$, (b) $107 \times 150 \text{ nm}^2$, (c) $35 \times 50 \text{ nm}^2$.

7.2 Analyse der Galvinoxylmolekülinseln auf KBr(100)

Zur strukturellen Untersuchung von Galvinoxylmolekülinseln auf KBr(100)-Oberflächen wurden aus aufgenommenen Topographien drei beliebige Inseln herausgegriffen und mittels Linienprofilen entlang der Richtung der schnellen Rasterbewegung der AFM-Spitze vermessen (s. Abbildung 7.6). Die mit etwa 40 nm Länge entlang der x -Achse ausgedehnteste Insel, welche in Pseudo-3D-Darstellung in der Abbildung 7.6 (b) oben gezeigt ist, sollte die zuverlässigste Information für die Höhe einer Insel aus Galvinoxylmolekülen liefern, da die Geometrie der AFM-Spitze (typischer Radius: 10 nm) nicht zu einer Überschätzung des Messwertes führen sollte. Dem zugehörigen Linienprofil zufolge ist eine Galvinoxylmolekülinsel bezüglich des umgebenden Substrats etwa 0.4 nm hoch. Da die Nanostruktur aber noch entsprechend der Höhe einer monoatomaren Kaliumbromidstufenkante 0.33 nm tief in die Oberfläche reicht, beträgt die Gesamtinselhöhe rund 0.7 nm. Zu demselben Schluss führen auch die exemplarischen Höhenanalysen für die beiden in der Abbildung 7.6 (a) und (c) dargestellten Inseln, obwohl diese entlang der Richtung des Linienprofils deutlich kürzer sind. Der für die Gesamtinselhöhe ermittelte Wert von 0.7 nm impliziert, dass sich die in den vormaligen Ätzlöchern befindlichen Galvinoxylmoleküle in nicht mehr als einer Monolage organisieren, da ein Einzelmolekül unter Einbeziehung der van der Waals-Oberfläche gemäß der Abbildung 7.5 maximal 1.5 nm lang, 1.0 nm hoch und 0.8 nm breit ist. Darüber, wie die Moleküle zueinanderliegen und am Substrat orientiert sind, kann im Rahmen der vorliegenden Arbeit leider keine Aussage getroffen werden, da weder molekulare Auflösung auf den Inseloberflächen noch atomare Auflösung auf dem unmittelbar

umgebenden Substrat erreicht werden konnte. Für die Adsorption von Galvinoxylmolekülen auf Goldoberflächen mit (111)-Orientierung durch Pulsinjektion konnten Niermann *et al.* aber zeigen, dass sich die Moleküle ähnlich wie Porphyrine aneinanderreihen und geschlossene Lagen ausbilden [125]. Zur Charakterisierung der mittels Raum- und Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie beobachteten Strukturen bedienen sich die Autoren der besagten Veröffentlichung unter anderem des Ausdrucks „the molecules [...] stand upright like bicy-

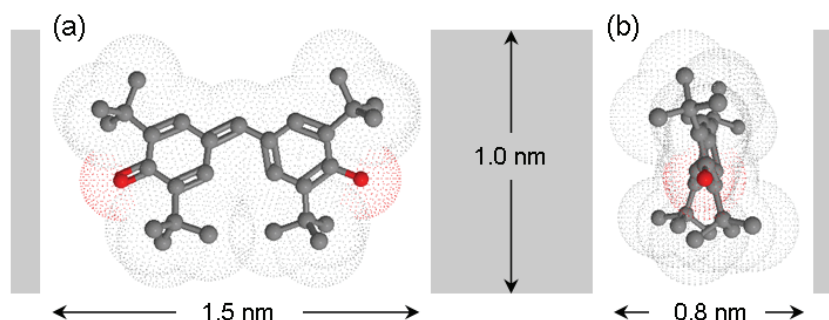


Abbildung 7.5: Vorder- und Seitenansicht eines Galvinoxylmoleküls mit Abschätzungen für die Molekülgröße.

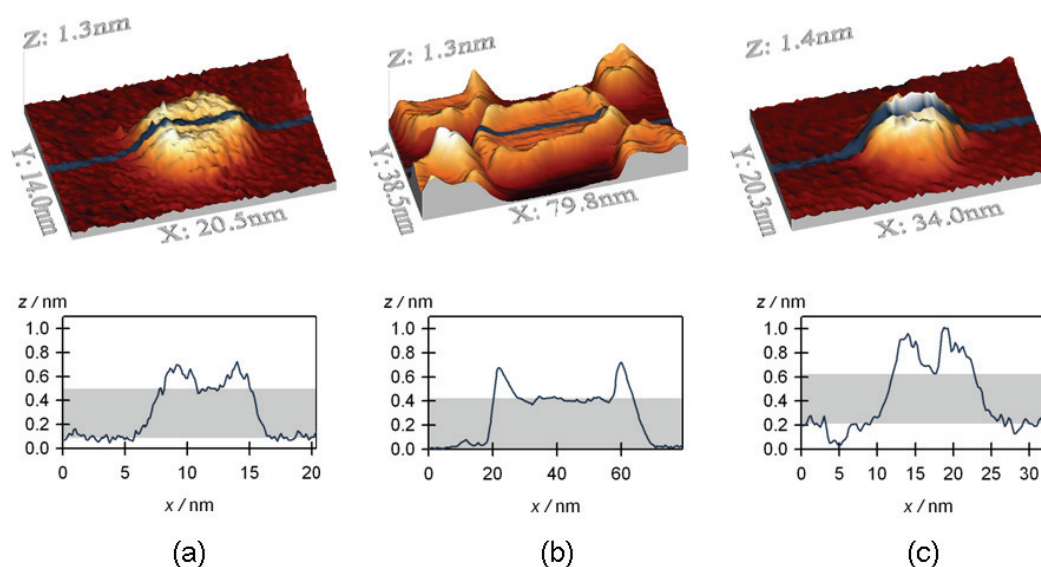


Abbildung 7.6: Pseudo-3D-Darstellungen dreier Galvinoxylmolekülinselfen auf KBr(100)-Oberflächen und Analyse der Inselhöhe mittels Linienprofilen, Aufnahme der zugehörigen Topographien mit einem UHV AFM/STM im FM-Modus im Ultrahochvakuum (U_{Gap} und df : (a) 0 V, -6 Hz, (b) +1.75 V, -6 Hz, (c) 0 V, -3 Hz).

cles in a row“. Ferner wird eine Verkipfung der senkrechten Molekülachse bezüglich der Oberflächennormalen in Erwägung gezogen. Demnach sollte eine Monolage Galvinoxyl auf $\text{Au}(111)$ etwa einen Nanometer oder etwas weniger hoch sein. Diese Schlussfolgerung ist mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachteten Gesamteinshöhe von 0.7 nm gut zu vereinbaren – insbesondere, wenn man bedenkt, dass aus AFM-Topographien ermittelte Inselhöhen nicht exakt dem realen Wert entsprechen, wenn Adsorbat- und Substratmaterial sehr unterschiedlich sind [306]. Die auf $\text{KBr}(100)$ -Oberflächen beobachteten Galvinoxylmolekülinseln können somit eine ähnliche Ordnung aufweisen wie die Lagenstrukturen auf $\text{Au}(111)$ -Oberflächen. Natürlich ist die Adsorption von Molekülen auf Metalloberflächen der auf Isolatoroberflächen im Allgemeinen nicht gleichzusetzen, da sich für die Molekül-Substrat-Wechselwirkung unterschiedliche Bindungsmechanismen ergeben können. Generell ist das Anhaften von Molekülen auf Isolatoroberflächen infolge von Physisorption aufgrund der geringeren Reaktivität im Vergleich zu Metalloberflächen schwächer [189]. Im Fall von Galvinoxyl ist aber nicht ersichtlich, warum sich die Moleküle auf Gold anders anordnen sollten als auf Kaliumbromid, so dass obige Aussage gut zutreffen kann, insbesondere auch, weil die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den Galvinoxylmolekülen stärker ist als die zu dem unterliegenden Substrat [125].

7.3 Galvinoxyl auf an Luft gespaltenem $\text{CaF}_2(111)$

Der in der Abbildung 7.7 angestellte Vergleich von Topographien, die auf $250 \times 250 \text{ nm}^2$ großen Bereichen einer durch das Spalten an Luft präparierten $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche vor und nach dem Besprühen mit etwa $40 \mu\text{l}$ einer galvinoxylmolekülhaltigen Ethanollösung ($\phi = 20 \text{ mg/l}$) aufgenommen worden sind, dokumentiert die Adsorption der molekularen Magnete in Form unspezifischer Ansammlungen – scheinbar zufällig verteilt – vor allem auf Terrassen des Substrats. Da eine durch das Spalten an Luft erzeugte $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche, wie die Abbildung 7.7 (a) zeigt, im Gegensatz zu einer auf gleiche Weise gewonnenen $\text{KBr}(100)$ -Oberfläche nicht atomar glatt ist, sondern infolge von chemischen Reaktionen mit Bestandteilen der Umgebungsluft stets eine gewisse Grundrauigkeit aufweist [199], ist anzunehmen, dass die Mobilität der Moleküle bei Raumtemperatur im Vergleich zu der auf Kaliumbromid stark eingeschränkt ist. Ausreichend große Oberflächensenken können dann als Adsorptionsplätze für Galvinoxylmoleküle dienen. Eine außerhalb eines Vakuums präparierte $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche unterliegt zudem zeitlichen Veränderungen infolge der Einwirkung von Umgebungsbedingungen, was man experimentell mit einem Rasterkraftmikroskop als fortschreitende Ausbildung inselartiger Strukturen auf dem Substrat erfassen kann [209]. Dieses Inselwachstum zeigt sich besonders gut in Topographien, die größere Messbereiche als die in der Abbildung 7.7 dargestellten umfassen, und ist auch zu beobachten, wenn man eine an Luft präparierte $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche unter streifendem Winkel mit hochgeladenen Ionen bestrahlt, wie exemplarisch der Abbildung 5.10 (c) zu entnehmen ist. Die Inseln weisen keinen metallischen Charakter auf, was man aus ortsaufgelösten Leitfähigkeitsmessungen an bestrahlten Proben weiß [21], und sind durchschnittlich etwa 1 nm hoch [209]. Damit liegt ihre Höhe nahe den Dimensionen eines Galvinoxylmoleküls (vgl. Abbildung 7.5). Erfolgt die Präparation der Oberfläche unter UHV-Bedingungen gibt es keine Anzeichen für die beschriebene Inselbildung [209]. An dieser Stelle hätten sich daher

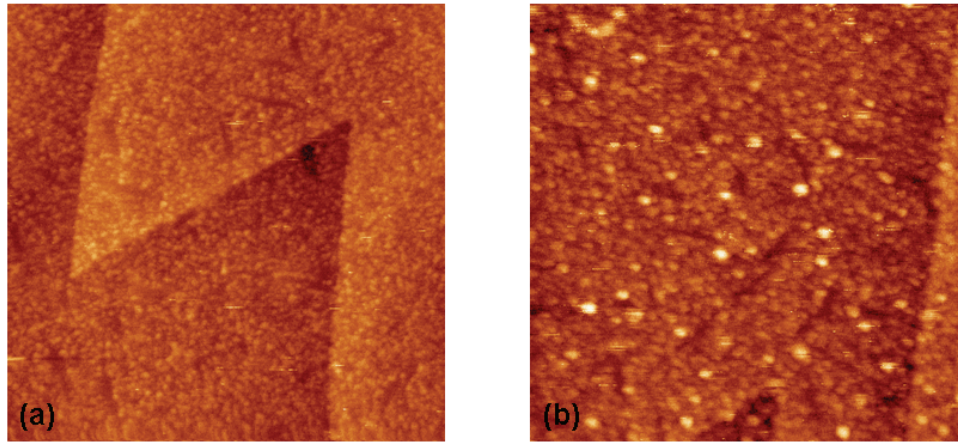


Abbildung 7.7: Topographien von $250 \times 250 \text{ nm}^2$ großen Bereichen einer durch das Spalten an Luft erzeugten $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche vor (a) und nach (b) dem Besprühen mit etwa $40 \mu\text{l}$ einer galvinoxylmolekülhaltigen Ethanollösung ($\phi = 20 \text{ mg/l}$), aufgenommen mit einem UHV AFM/STM im FM-Modus im Ultrahochvakuum (U_{Gap} und df : (a) $+1 \text{ V}, -4.5 \text{ Hz}$, (b) $0 \text{ V}, -4.5 \text{ Hz}$).

nach vorheriger Analyse des Einwirkens von Ethanol auf saubere, also durch das Spalten im Ultrahochvakuum erzeugte $\text{CaF}_2(111)$ -Oberflächen Vergleichsmessungen für die Adsorption von Galvinoxyl auf $\text{CaF}_2(111)$ anschließen sollen, aber leider erwies sich die im Rahmen der vorliegenden Arbeit konzipierte Spaltvorrichtung (s. Abbildung B.1 im Anhang) für ein so hartes Material wie Calciumfluorid als ungeeignet. Aus zeitlichen Gründen musste auf einen Umbau des Spaltplatzes verzichtet werden. Eine verbesserte Version hätte aus Platzmangel auch nicht an der Stelle der alten Vorrichtung in der Ultrahochvakuumanlage platziert werden können und ohne größeren Aufwand leider auch nicht irgendwoanders. Im Falle, dass eine durch das Spalten im Ultrahochvakuum erzeugte $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche ebenso wenig mit Ethanol reagiert wie eine durch das Spalten an Luft präparierte, dürfte wegen der nahezu uneingeschränkten Mobilität der Galvinoxylmoleküle bei Raumtemperatur eine Visualisierung von Molekülen auf dem Substrat nicht möglich sein. Allenfalls dort, wo zwei Stufenkanten so wie im oberen rechten Viertel der Abbildung 7.7 (a) beziehungsweise in der Mitte des unteren Bildrandes der Abbildung 7.7 (b) im spitzen Winkel von etwa 60° aufeinanderzulaufen, ist eine Ausbildung von Galvinoxylmolekülinseln auf einer unteren Terrasse des Substrats vorstellbar und sollte dann auch als solche identifizierbar sein, da die Höhe einer $\text{F}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{F}^-$ -Tripellage mit 0.315 nm deutlich geringer ist als die kleinste Abmessung eines einzelnen Moleküls (0.8 nm). Sollte Ethanol aber gemäß den eingangs des Kapitels 6 angeführten Szenarien 2 oder 3 auf eine saubere $\text{CaF}_2(111)$ -Oberfläche in irgendeiner Weise verändernden Einfluss nehmen, sind ohne die Kenntnis der Auswirkungen des Lösungsmittels weitere Spekulationen über die Adsorption von Galvinoxyl müßig, so dass dieses Kapitel mit dem Vorschlag schliesst, zukünftig entsprechende Experimente durchzuführen, um weitere Informationen bezüglich des Aufbringens molekularer Magnete auf Isolatoroberflächen mittels der Pulsventiltechnik zu gewinnen.

Kapitel 8

Mo₇₂Fe₃₀ auf HOPG(0001)-Oberflächen

Die Deposition von Mo₇₂Fe₃₀-Clustern auf (0001)-Oberflächen hochorientierten Pyrographits wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bezüglich der Abhängigkeit der strukturellen Veränderungen der Topographie von der Menge der in Milli-Q-Wasser gelösten molekularen Magnete nicht – wie bislang alle anderen Proben – rasterkraft-, sondern rastertunnelmikroskopisch studiert, da es sich bei dem gewählten Substrat um ein Halbmetall handelte. Für mehrere Lösungen unterschiedlich hoher Konzentration wurden Oberflächen nach der Präparation durch Auftropfen und dem Eintrocknen der Flüssigkeit an Luft mittels eines Rastertunnelmikroskops, welches im Ultrahochvakuum betrieben wurde (MicroSTM der Firma OMICRON), untersucht. Gegenüber dem Reinstwasser allein erwies sich HOPG inert. Von den wässrigen Lösungen mit den darin enthaltenen magnetischen Molekülen wurden die Substrate nachhaltig beeinflusst. In welcher Form dies geschehen ist, wird in den Abschnitten 8.1 und 8.3 dieses Kapitels demonstriert. Anhand von aussagekräftigen STM-Aufnahmen und begleitendem erläuterndem Text werden die Modifikationen der Oberflächen vorgestellt, die sich für die jeweils gewählte Konzentration der Präparationslösung ergeben haben. Die Präsentation der Messergebnisse wird durch den Abschnitt 8.2 unterbrochen, in welchem ein Erklärungsmodell für die bis dahin beschriebenen, ausgebildeten Strukturen gegeben wird. Im Hinblick auf die in Zukunft vielleicht mögliche Verwendung molekularer Magnete als Speicherbausteine erschienen die im Abschnitt 8.3 präsentierten Ergebnisse, die sich für die beiden höchstkonzentrierten Lösungen der Versuchsreihe gezeigt hatten, besonders interessant. Die beobachteten Lagenstrukturen ließen sich aber bei genauerem Hinsehen und unter Einbeziehung des Erklärungsmodells aus dem Abschnitt 8.2 nicht eindeutig als erfolgreiche MoleküladSORPTION interpretieren.

Zur Präparation der untersuchten Probenoberflächen wurde eine Stammlösung aus Mo₇₂Fe₃₀ und Milli-Q-Wasser in nachfolgend beschriebener Weise angesetzt. Da die magnetischen Moleküle in Form kleiner gelbbrauner Kristalle noch in der Reaktionslösung vorlagen, was sie frisch halten sollte, mussten diese zunächst hieraus entnommen und, auf einem fusselfreien Papiertuch liegend, mit gekühltem Reinstwasser abgespült werden, um sie von überschüssigem Natriumchlorid zu befreien. Bei diesem Reinigungsschritt ist, obwohl kaltes Milli-Q-Wasser benutzt wird, Eile geboten, da das Wasser nicht nur Wasch-, sondern auch Lösungsmittel für Mo₇₂Fe₃₀ ist. Zu einer bestimmten, nicht näher spezifizierten Menge Milli-Q-Wasser wurden solange gewaschene Kristalle gegeben, bis eine gesättigte Lösung vorlag, was am entstandenen Bodensatz erkennbar war. Diese Lösung wurde für etwa 24 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 5°C gut gekühlt verwahrt und zu Testzwecken auf eine frisch mittels eines Klebestreifens abgezogene HOPG(0001)-Oberfläche

gegeben. Da sich trotz wenig aufgebrachtter Flüssigkeit schon makroskopische Ablagerungen auf dem Substrat zeigten, wurde die Lösung für weitere Experimente verdünnt. Hierzu wurde die gesättigte Lösung tropfenweise mittels einer Einwegpipette zu jeweils 50 ml Milli-Q-Wasser gegeben, wobei ein Tropfen etwa 10 Mikrolitern entsprach, so dass man die folgenden Präparationslösungen erhielt:

Lösung A: 50 ml Milli-Q-Wasser + 1 Tropfen gesättigter Lösung

Lösung B: 50 ml Milli-Q-Wasser + 10 Tropfen gesättigter Lösung

Lösung C: 50 ml Milli-Q-Wasser + 20 Tropfen gesättigter Lösung

Lösung D: 50 ml Milli-Q-Wasser + 100 Tropfen gesättigter Lösung.

Mit diesen Lösungen betropfte man die zu präparierenden Oberflächen bis zur vollständigen Benetzung, wobei um der Vergleichbarkeit willen darauf geachtet wurde, dass jedes Substrat gleich viel Flüssigkeit abbekam. Nach dem Eintrocknen des Lösungsmittels unter Umgebungsbedingungen ohne Wärmezufuhr, mit Schutz vor Kontamination durch Staub oder Ähnliches wurden die Proben ins Vakuum eingeschleust und dort rastertunnelmikroskopisch charakterisiert.

8.1 Messungen nach dem Aufbringen von Lösungen A und B

Bei der Lösung A handelte es sich um die Präparationslösung mit dem geringsten Anteil an $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern. Gab man davon ausreichend auf eine saubere HOPG(0001)-Oberfläche, erhielt man nach dem Verdampfen des Lösungsmittels vorher nicht dagewesene Strukturen auf dem Substrat, wie sie die beiden Topographien der Abbildung 8.1 zeigen. Im hinteren Bild sieht man einen $174.5 \times 174.5 \text{ nm}^2$ großen Bereich der Probenoberfläche. Um die über die flachen Terrassen zufällig verteilten, aus der Präparation hervorgegangenen ringförmigen Erhebungen in der Topographie besser sichtbar zu machen, wurde hier eine Graustufen-Darstellung gewählt, in der besagte Oberflächenveränderungen weiß erscheinen. Dass es sich hierbei um Gebilde in Form von „Donuts“ handelt, veranschaulicht die in Orange gehaltene Rastertunnelmikroskopie-Aufnahme, die eine $62.3 \times 62.3 \text{ nm}^2$ messenden Stelle repräsentiert, besonders deutlich. Aus dem Höhenprofil entlang des blauen Pfeils in dieser Abbildung und damit entlang der schnellen Richtung der Rasterbewegung der STM-Spitze über die Probe kann man schlussfolgern, dass die Donuts einen äußeren Durchmesser von etwa 7.5 nm haben und bis zu 2.5 nm hoch sind. Das Loch in der Mitte weist einen Durchmesser von etwa 2 nm auf. Hier erreicht das lokale Minimum im Profilverlauf einen von Null verschiedenen Wert (1.25 nm), aber es ist durchaus denkbar, dass es sich dabei um ein Regelartefakt handelt und in Wirklichkeit eine geringere Höhe erreicht wird. Die genannten Größen sind charakteristisch für diese Strukturen, wie weitere hier nicht gezeigte Linienprofile ergeben haben. Die Höhe und die halbe Differenz der beiden Ringdurchmesser stimmen mit den Abmessungen eines $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clusters, den man sich

in erster Näherung als eine Kugel mit einem Durchmesser von schätzungsweise 2.5 nm vorstellen kann (vgl. Abbildung 5.3), recht gut überein, so dass man davon ausgehen kann, dass die Donuts zweidimensionale Anordnungen molekularer Magnete auf der unterliegenden HOPG(0001)-Oberfläche sind. Der Außendurchmesser von ungefähr 7.5 nm spricht dafür, dass je sechs Cluster einen Donut bilden, wie es im Übrigen auch die Abbildung 8.1 vermuten lässt. Darauf, wie sich die Kepleratkugeln möglicherweise am Substrat orientieren, um solche Strukturen auszuprägen, wird im Abschnitt 8.2 dieses Kapitels eingegangen werden. Am unteren linken Bildrand der Abbildung 8.1 wird eine weitere Auswirkung des Aufbringens der wässrigen Lösung mit den molekularen Magneten darin deutlich. Entlang der auszumachenden Stufenkante haben sich in einer Linie aneinander liegend Donuts angesiedelt, so dass die Kante als Doppelreihe erscheint. Dass es sich bei dieser Beobach-

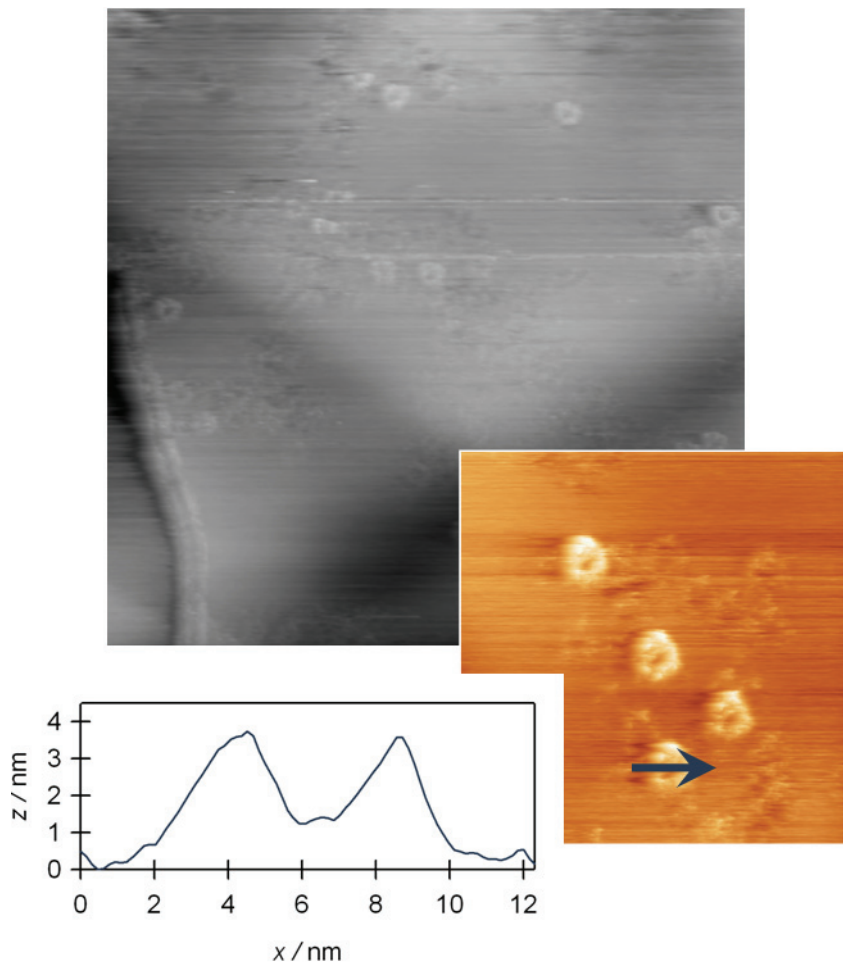


Abbildung 8.1: Topographien einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der Lösung A, aufgenommen mit einem Micro-STM, Konstantstrom-Modus im Ultrahochvakuum ($U_T = 0.186$ V, $I_T = 0.167$ nA (grau), $U_T = 0.079$ V, $I_T = 0.035$ nA (orange)) und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils in der kleineren STM-Aufnahme. Bildgröße: 174.5×174.5 nm² (grau) bzw. 62.3×62.3 nm² (orange).

tung nicht um die Verdopplung einer einfach dekorierten Stufenkante infolge des Rasterns mit einer Doppelspitze handelt, liegt auf der Hand. Schließlich weisen alle anderen Stellen des abgebildeten Messbereichs keine paarweise auftretenden Strukturen auf. Messungen an mit Lösung A versetzten Proben waren zwar reproduzierbar, aber meistens sehr mühselig, da man oft lange suchen musste, um Bereiche mit Ringen aus $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Kugeln zu finden. Einzelne separat vorliegende Clustermoleküle konnten übrigens nirgendwo auf den untersuchten Oberflächenbereichen nachgewiesen werden. Dies zeigt zum einen, dass die Präparationslösung deutlich zu wenig molekulare Magnete enthielt, um zu einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche zu führen, und zum anderen, dass die Art der Präparation eine inhomogene Verteilung der Moleküle auf dem HOPG(0001)-Substrat nach sich zieht. Daher wurden in Folgeexperimenten Proben untersucht, die durch das Benetzen mit Lösungen erzeugt worden waren, die mehr $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ beinhalteten.

Wurden HOPG(0001)-Oberflächen mit demselben Volumen einer bezüglich $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ höher konzentrierten wässrigen Lösung präpariert, die eine zehnmal größere Menge molekularer Magnete enthielt als zuvor, waren auf den ausgedehnten ebenen Terrassen des Substrats kaum noch, stellenweise sogar gar keine Ringe mehr zu finden. Dafür waren nahezu alle Kanten doppelreihig umsäumt. Diese Situation wird in der Abbildung 8.2 veranschaulicht, wobei die orangefarbene Topographie im Vordergrund einen Teil aus dem dahinter liegenden STM-Bild nebst unten angrenzendem Bereich der Probenoberfläche (rotes Rechteck) in höherer Auflösung zeigt. Wie bereits erwähnt, wird davon ausgegangen, dass $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster Stufenkanten der (0001)-Oberfläche des Graphitkristalls dekorieren. Stufendekoration ist ein in der Oberflächenphysik häufig anzutreffendes Phänomen und wird im Fall von Graphit außer von den geometrischen Bedingungen, die an Kanten immer gegeben sind, zusätzlich begünstigt. Wo Kanten die (0001)-Oberfläche von HOPG durchziehen, ist das delokalisierte π -Bindungssystem der Graphenschicht gestört. Es liegen Kohlenstoffatome mit nicht abgesättigten Bindungen, so genannten *dangling bonds*, vor, die zur Vervollständigung ihrer Valenzelektronenkonfiguration einen Bindungspartner brauchen. Eine erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit ist hier die Folge, weswegen Partikel, wie zum Beispiel die gezielt aufgebrachten molekularen Magnete, gerade recht kommen, um das vorliegende Ungleichgewicht in der Ladungsverteilung zu egalisieren. Dem Höhenprofil der Abbildung 8.2 entnimmt man, dass es nicht einzelne $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster sind, die sich an den Substratkanten angelagert haben, sondern dass es sich um eine Aneinanderreihung der zuvor beschriebenen Donuts zu einer Kette aus Ringen molekularer Magnete handelt.

Offensichtlich kann man durch die Wahl der Konzentration der aufgebrachten Lösung und die von Natur aus vorgegebene Vorstrukturierung des Substrats durch Kanten die Bedeckung von HOPG(0001)-Oberflächen mit $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern steuern. Diese Erkenntnis lässt annehmen, dass eine Lösung, die noch mehr molekulare Magnete enthält, den Weg hin zu einer Monolage $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG ebnen könnte und man von Stufenkanten ausgehende zweidimensionale Molekülschichten vorfinden sollte. Die soeben geäußerte Vermutung bezüglich der Ausbildung von Lagenstrukturen wird zudem durch das im folgenden Abschnitt vorgestellte Erklärungsmodell unterstützt.

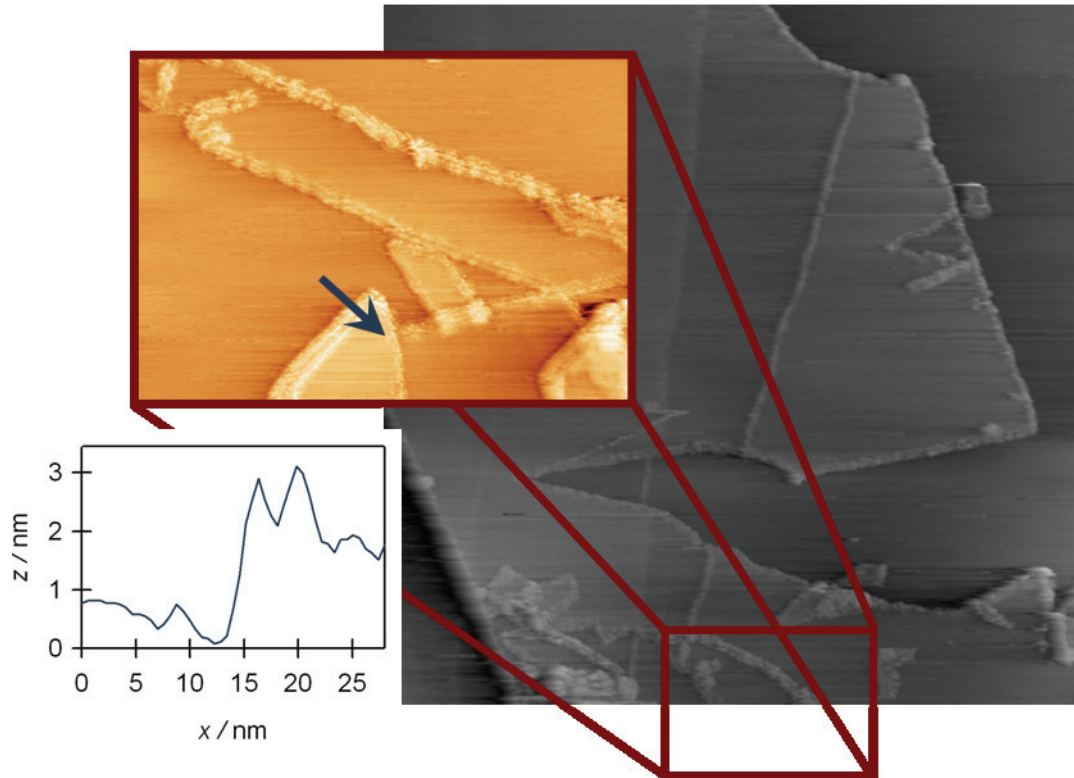


Abbildung 8.2: Topographien einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der Lösung B, aufgenommen mit einem Micro-STM, Konstantstrom-Modus im Ultrahochvakuum ($U_T = 0.096$ V, $I_T = 0.095$ nA für beide Aufnahmen) und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils in der orangefarbenen Topographie. Bildgröße: 500.0×500.0 nm² (grau) bzw. 173.7×121.6 nm² (orange).

8.2 Erklärungsmodell für die ausgebildeten Strukturen

Die bisherigen Ergebnisse der Messreihe zur Deposition von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG legen es nahe, die mit dem Rastertunnelmikroskop erfassten Strukturen als Ansammlungen molekularer Magnete auf Graphit(0001)-Oberflächen aufzufassen. Die beobachteten Anordnungen von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern auf HOPG(0001)-Oberflächen sind wohldefiniert und keine Zufallsprodukte, denn sie haben sich nachweislich erst nach dem Auftragen der Lösungen A und B gebildet. Dies lässt auf die Existenz von Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Teilchen mit dem Trägermaterial, aber auch untereinander schließen und weist das System $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG(0001) als günstige Molekül-Substrat-Kombination aus. Auf der eine Seite sind da die $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster, die man sich in erster Näherung als Riesenkugeln mit einem Durchmesser von ungefähr 2.5 nm denken kann. Diesen gegenüber steht die Graphit(0001)-Oberfläche, die man sich aus hexagonalen Ringen zusammengesetzt vorstellen kann, deren Nachbarzentren je 0.246 nm voneinander entfernt sind und auf deren Ecken die Kohlenstoffatome im Abstand von 0.142 nm sitzen. Die charakteristische Gitterperiodi-

zität und somit der Abstand zweier topographischer Vertiefungen in der Graphitoberfläche (im Folgenden als Täler, Senken oder Oberflächenmulden bezeichnet) und die Größe eines einzelnen molekularen Magneten (festgelegt durch den doppelten Clusterradius von 2.5 nm) unterscheiden sich ziemlich genau um eine Größenordnung. Moleküldurchmesser und doppelter Kovalenzradius eines Kohlenstoffatoms (0.142 nm), welcher ein Maß für die laterale Ausdehnung eines Tales ist, verhalten sich sogar wie fast 20 : 1, so dass ein $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster, wenn er – sockelartig gestützt von den sechs angrenzenden Kohlenstoffatomen – in einer Senke zum Liegen kommt und damit die sich aus geometrischen Überlegungen ergebende stabilste Lage auf dem Substrat einnimmt, gerade einmal einen Pikometer tief in die Oberfläche eindringt. Diese Tatsache allein kann aber nicht die experimentellen Befunde erklären, die aus Präparationen mit der Lösung A hervorgegangen sind. Nach dem soeben Geschriebenen hätte eine mit nur wenig $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ versetzte wässrige Lösung nach dem Eintrocknen des Lösungsmittels separate, rein statisch über das Substrat verteilte Molekülcluster in den Senken der Oberfläche hinterlassen sollen. Es ließen sich jedoch ohne erkennbare Fernordnung ringförmige Strukturen finden, die dem Anschein nach aus sechs Einzelclustern bestehen. Die Nahordnung dieser Gebilde muss sich daher aus der Geometrie der $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster und dadurch bedingter Wechselwirkungen zwischen ihnen ergeben. Die Betrachtungsweise als Riesenkugeln ist für vieles zweckmäßig, hier lohnt es sich aber, einmal genauer hinzusehen. Konzentrisch eingebettet in die kugelförmige Außenhülle eines Clusters, welche von terminalen O- und H_2O -Liganden – letztere gehören zu den 30 Eisen-Polyedern des komplexen Gebildes – gestellt wird, ist eine weitere Kugelschale, auf welcher sich die 102 Metallzentren des Moleküls befinden. 12 der 72 Molybdän-Positionen fallen mit den Ecken eines Ikosaeders (Zwanzigflächner aus gleichseitigen Dreiecken) zusammen, während die 30 Fe^{3+} -Ionen auf den Ecken eines Ikosidodekaeders sitzen [140], weswegen sich der Radius der inneren Kugelschale zu $r = 0.640 \text{ nm} / (2 \sin 18^\circ) \approx 1.036 \text{ nm}$ ergibt. Richtet sich ein $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster nicht nur so am Substrat aus, dass sein Mittelpunkt und das Zentrum eines Kohlenstoffrings entlang einer Oberflächennormalen übereinanderliegen, sondern zudem so, dass eine Dreiecksfläche des Ikosidodekaeders parallel zur HOPG(0001)-Oberfläche liegt, ergibt sich eine besondere Mittelpunktsebene für das betrachtete Molekül. Diese wird im Zentrum von der genannten Oberflächennormalen senkrecht durchstoßen und beinhaltet ein regelmäßiges Sechseck mit der Seitenlänge $r \approx 1.036 \text{ nm}$, auf dessen Ecken sechs Fe^{3+} -Ionen positioniert sind. Dem die Cluster-Ausrichtung vorgebenden Fe^{3+} -Ionendreieck steht es – unter Einhaltung obiger Forderungen – frei, sich durch Drehung um die durch seinen Schwerpunkt verlaufende Oberflächennormale beliebig über dem Substrat anzuordnen. In der Abbildung 8.3 werden drei verschiedene Positionierungsmöglichkeiten für das eine Ikosidodekaederfläche repräsentierende rote Dreieck gezeigt. Dieses hat eine Seitenlänge von $s = 0.640 \text{ nm}$ (vgl. Abbildung 5.3). Zur Unterscheidung von Kohlenstoffatomen auf α -Plätzen von Kohlenstoffatomen auf β -Plätzen werden gefüllte Kreise in zwei unterschiedlichen Grautönen verwendet. Das jeweilige Vergleichsdreieck wird von gelben nicht durchgezogenen Linien begrenzt. In der links dargestellten Anordnung wird das Vergleichsdreieck von den Zentren dreier äquivalenter Kohlenstoffatome aufgespannt, die paarweise – wenn mit d die Distanz von 0.142 nm zwischen zwei Nachbaratomen der HOPG(0001)-Ebene bezeichnet wird – $\sqrt{21} \cdot d \approx 0.651 \text{ nm}$ voneinander entfernt sind. Da die Abweichung dieses Abstandes von der Seitenlänge des roten Dreiecks bezogen auf s lediglich knapp 1.7% beträgt, sieht es – wenn man nicht ganz genau hinschaut – so aus, als

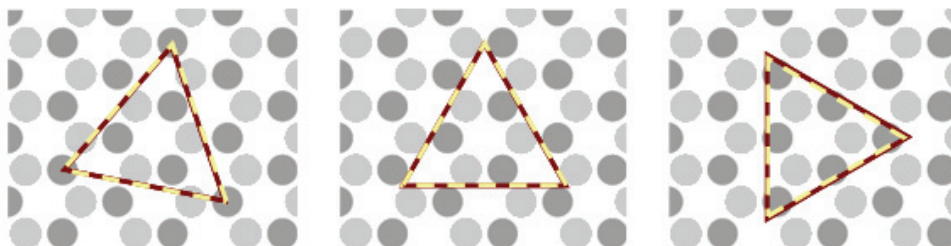


Abbildung 8.3: Drei mögliche Ausrichtungen eines Fe^{3+} -Ionendreiecks (rot) eines in einer HOPG(0001)-Oberflächenmulde sitzenden $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clusters parallel zum Substrat. Links: Ecken fast über den Zentren dreier gleichartiger Kohlenstoffatome, rechts: Ecken fast über den Mittelpunkten dreier gedachter je zwei benachbarte gleichartige Kohlenstoffatome verbindender Linien, in der Mitte: Ecken über C–C-Brückenplätzen dreier nicht benachbarter Kohlenstoffringe.

fielen die Eckpunkte des roten Dreiecks mit den Zentren der drei gleichartigen Kohlenstoffatome zusammen. Entsprechend erkennt man auch beim Betrachten des rechten Teils der Abbildung 8.3 erst beim genauen Hinsehen, dass eine Seite des roten Dreiecks geringfügig länger ist als eine des gelben, welche $5\sqrt{3} \cdot d/2 \approx 0.615$ nm misst, woraus eine Abweichung von etwa 3.9% resultiert. Den Eckpunkten des Vergleichsdreiecks entsprechen hier Mittelpunkte der kürzesten Verbindungslinien zweier Kohlenstoffatome auf Plätzen desselben Typs (α -Platz oder β -Platz). Eine Positionierung des Molekülclusters gemäß der Abbildung 8.3 Mitte zieht eine Abweichung der Seitenlängen der beiden Dreiecke im unteren Promillebereich nach sich (weniger als 0.2%), weil zwei durch eine gelbe nicht durchgezogene Linie verbundene C–C-Brückenplätze – entsprechend dem 4.5-fachen Wert von d – genau 0.639 nm auseinanderliegen. Der Unterschied zu 0.640 nm ist in der Zeichnung nicht mehr auszumachen. Und noch etwas ist in diesem Fall der Anordnung des Fe^{3+} -Ionendreiecks bezüglich des unterliegenden Substrats besonders. Die Kanten des parallel zur HOPG(0001)-Oberfläche ausgerichteten äquatorialen Sechsecks des $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clusters liegen parallel zu denen des das Molekül unterstützenden Kohlenstoffrings. Sechs in dieser Weise auf dem Substrat angeordnete molekulare Magnete können sich – in Einklang mit der hexagonalen Symmetrie der Oberfläche und der Gitterperiodizität von 0.246 nm – zu einem hexagonalen Ring mit einem äußeren Durchmesser von 7.612 nm und einem Lochdurchmesser von 2.612 nm zusammenschließen, wie es die Abbildung 8.4 zeigt. In einem solchen molekularen Gebilde gibt es sechs Stellen, an denen die äußeren Ligandenhüllen zweier benachbarter Cluster fast aneinanderstoßen. Aufgrund des minimalen Abstands der beiden hier aufeinandertreffenden H_2O -Liganden der entsprechenden Eisenzentren sind kurzreichweitige attraktive Wechselwirkungen nicht auszuschließen. Diese werden in der Abbildung 8.4 durch schwarze Verbindungslinien zwischen den betreffenden Eckpunkten der Fe^{3+} -Ionensechsecke angedeutet. Neben in Frage kommenden Wasserstoffbrücken ist auch es denkbar, dass sogar kovalente Bindungen in Form von Fe–O–Fe-Brücken zwischen je zwei Clustern zur Stabilisierung der Ringstruktur beitragen können, es sei denn, der Fe–Fe-Abstand von etwa 0.485 nm ist für deren Ausbildung, die auch nur eine geringe Aktivierungsenergie erfordert [143,144], schon zu groß. Letztgenannte Verknüpfungen sind im Übrigen auch die treibende Kraft für die Vernetzung von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern zu zweidimen-

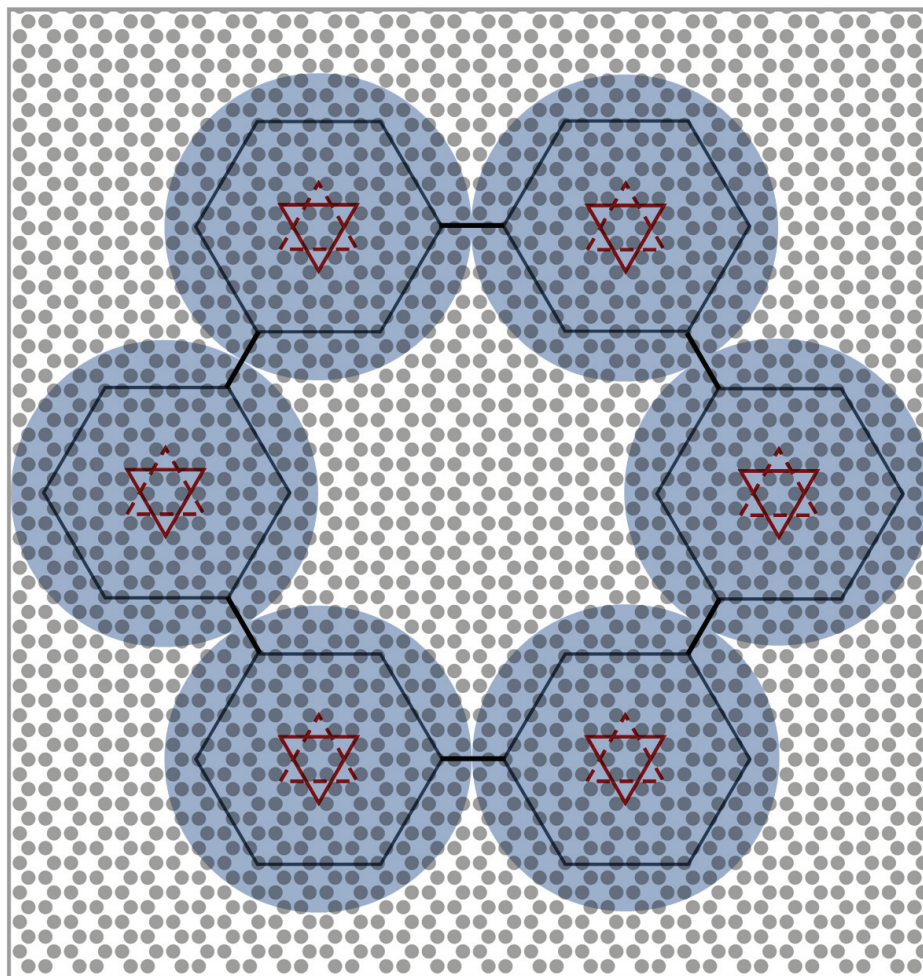


Abbildung 8.4: Anordnung von sechs $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern auf einer HOPG(0001)-Oberfläche zu einem hexagonalen Ring.

sionalen Schichten mit quadratischer Einheitszelle, auf die bereits bei der Charakterisierung der verwendeten Moleküle, Substrate und Lösungsmittel im Abschnitt 5.1.2 des gleichnamigen Kapitels hingewiesen worden ist. Wie man dort der Abbildung 5.4 entnehmen kann, ist der Bindungsabstand für jene Schichten mit 3.79 \AA um etwa 22% kürzer als hier und damit die Stärke der kovalenten Bindungen entsprechend größer als im vorliegenden Fall.

Nach dem zuvor Erläuterten sind auf HOPG(0001)-Substraten außer Ringen und Ketten aus $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern auch ausgedehnte zweidimensionale Schichten mit hexagonaler Symmetrie und Honigwabenstruktur möglich, wenn sich viele solcher Molekülringe, wie die Abbildung 8.4 einen zeigt, in geeigneter Weise anordnen. Werden die Waben im Zentrum zusätzlich durch einen weiteren Molekülcluster aufgefüllt, ist auch die Ausbildung kompakter Lagen mit einer Periodizität von etwa 2.5 nm nicht ausgeschlossen. Die beiden

zuerst genannten Strukturen konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell mittels Rastertunnelmikroskopie nachgewiesen werden. Die Ringe weisen in Topographie-Aufnahmen und zugehörigen Höhenprofilen annähernd den durch das Erklärungsmodell vorausgesagten Außendurchmesser auf. Analoges gilt für die Maximalhöhe. Da die für das Nachführen der STM-Spitze zuständige Regelelektronik nicht immer schnell genug reagiert, um $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Donuts in ihrer realen Form abzubilden, unterschätzt man den Lochdurchmesser anhand von STM-Bildern und Linienprofilen um etwa einen halben Nanometer. Ketten aus Ringen molekularer Magnete fanden sich an Stufenkanten des HOPG(0001)-Substrats und vermittelten in rastertunnelmikroskopischen Aufnahmen – trotz der Abwesenheit einer Doppelspitze – den Eindruck von Doppelreihen (s. Abbildungen 8.1 und 8.2). Zur Klärung des Sachverhaltes, ob sich die in Aussicht gestellten Lagenstrukturen wirklich ergeben, wenn die auf das Substrat gegebene wässrige Lösung noch mehr $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ enthält als Lösung B, wurden entsprechende Adsorptionsexperimente durchgeführt.

8.3 Messungen nach dem Aufbringen von Lösungen D und C

Das Auftropfen des Vergleichsvolumens der Lösung D, in der die Anzahl an molekularen Magneten zehnmal so hoch war wie in der Lösung B, führte leider nur zu sehr undeutlichen Rastertunnelmikroskopie-Aufnahmen, wie die Abbildung 8.5 links zwei als typische Beispiele enthält. Was man dort sieht, kann – im Gegensatz zu Messungen nach dem Aufbringen von Lösungen C, worum es im weiteren Verlauf dieses Abschnitts gehen wird – trotz oder vielleicht auch gerade wegen der schlechten Qualität der beiden Topographien als experimentelle Bestätigung für die am Ende des letzten Abschnitts aufgeworfene Frage gedeutet werden. Auf dem Substrat hatten sich nämlich tatsächlich ausgedehnte geordnete Lagenstrukturen mit hexagonaler Symmetrie ausgebildet. Aus dem in der Abbildung 8.5 (a) dargestellten $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großen Ausschnitt einer solchen Schicht lässt sich die Länge des das zweidimensionale Gitter aufspannenden Vektors wegen der geringen Amplitude der Höhenkorrugation nur schwer ermitteln. Ebenso ist das symmetrische Erscheinungsbild der Anordnung trotz der gewählten Graustufen-Darstellung nur schwach zu erahnen. Daher wurde die Originalaufnahme mittels Fast-Fourier-Transformation (FFT) tiefpass gefiltert, was in der Abbildung 8.5 (b) gezeigt wird. Der bearbeiteten STM-Aufnahme entnimmt man, dass sich die Erhebungen in der Topographie in flächenzentrierten Sechsecken selbstorganisieren, wobei nächste Nachbarn innerhalb der Oberflächenlage einen Abstand von etwa 4.2 nm zueinander einnehmen. Diese Periodizität entspricht nicht dem Wert, den man entsprechend dem Erklärungsmodell aus dem Abschnitt 8.2 für kompakte Moleküllagen erwartet hatte, denn dann sollten zwei benachbarte $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster stets etwa 2.5 nm weit auseinanderliegen. Eine solche Molekülschicht liegt hier also offenbar nicht vor. Was aber denkbar und auch mit der relativ hohen Konzentration an $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ in Milli-Q-Wasser vereinbar ist, ist, dass die in der Abbildung 8.5 (a) gezeigte STM-Topographie das Abbild der lokalen Zustandsdichte einer graphitähnlichen AB-Stapelung von Molekülschichten mit Honigwabenstruktur darstellt. Sollte es hierfür in Analogie zu HOPG zutreffen, dass nur jedes zweite Molekül im STM-Bild als topographische Erhebung auszumachen ist, wäre eine Periodizität von $\sqrt{3} \cdot 2.556 \text{ nm} \approx 4.427 \text{ nm}$ zu erwarten. Der festgestellte Wert von etwa 4.2 nm weicht hiervon nur um rund 5% nach unten ab. Zur Interpretation der Messer-

gebnisse als erfolgreiche Moleküladsorption passt auch der untere Teil der Abbildung 8.5. Links sieht man eine ungefilterte quadratische STM-Topographie, die ein Sechzehntel des in der Abbildung 8.5 (a) gezeigten Rasterbereichs beinhaltet. Obwohl die für die Aufnahme gewählte Auflösung (in der schnellen sowie in der langsamen Richtung der Rasterbewegung wurde alle 0.0625 nm ein Messwert erfasst) es erlaubt hätte, die hexagonale Ringstruktur der Kohlenstoffatome des unterliegenden HOPG-Substrats im Falle ihres Vorhandenseins mitabzubilden, ist diese neben dem – zugegeben auch diesmal nur undeutlich zu erkennen-

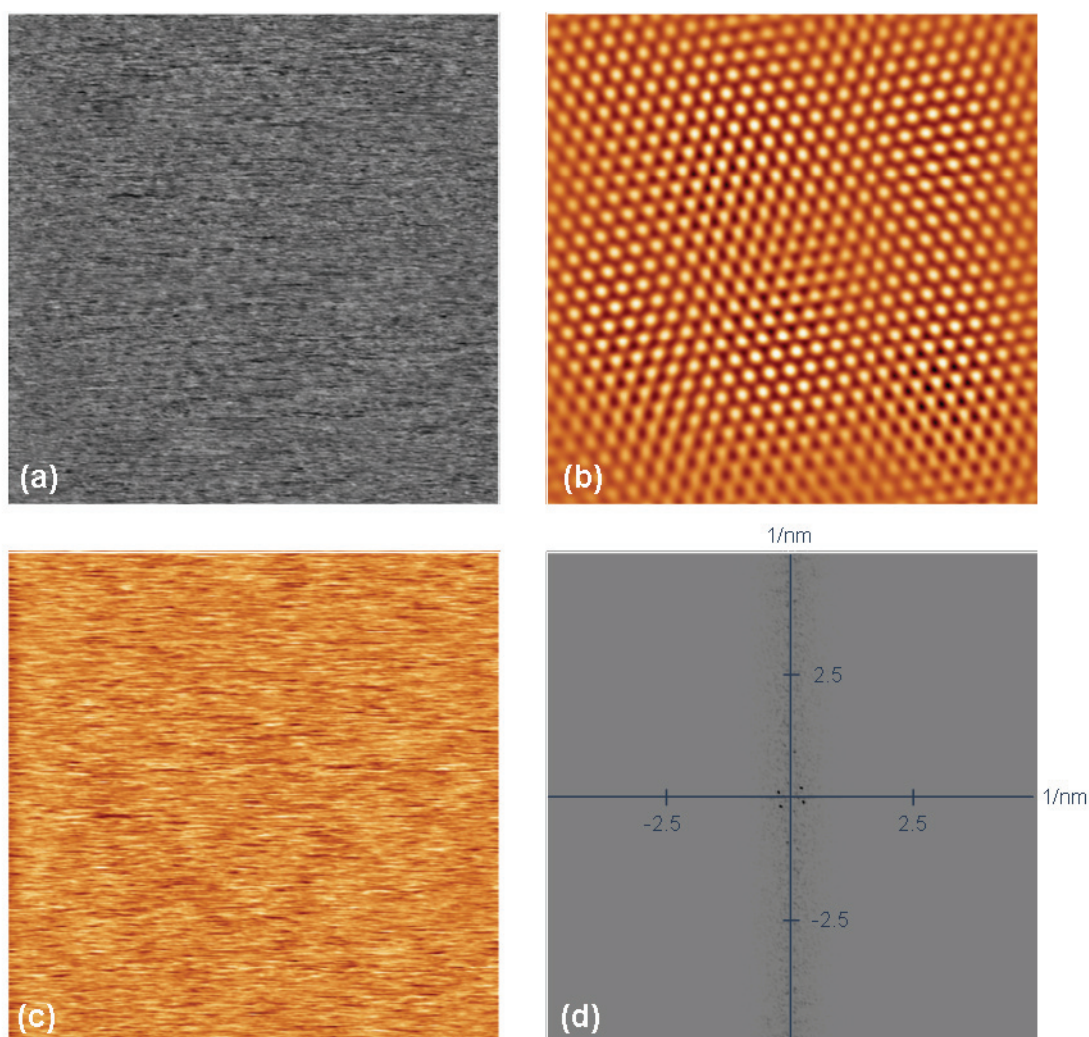


Abbildung 8.5: Erscheinungsbild einer $\text{HOPG}(0001)$ -Oberfläche nach dem Aufbringen der Lösung D im realen (a) – (c) und reziproken Raum (d). Links: ungefilterte Topographien, aufgenommen mit einem Micro-STM, Konstantstrom-Modus im Ultrahochvakuum ($U_T = 0.134$ V, $I_T = 0.091$ nA), rechts oben: Bild (a) nach FFT-Filterung, rechts unten: Bild (c) im reziproken Raum. Bildgröße: (a), (b) 100×100 nm², (c) 25×25 nm², (d) 5×5 nm⁻².

dem – Gitter mit der Periodizität von ungefähr 4.2 nm im realen Abbild der Oberfläche nicht auszumachen. Oftmals hilft der Übergang in den reziproken Raum bei der Identifizierung von in der Topographie nur unzureichend aufgelösten Strukturen, wie zum Beispiel die mittels FFT gefilterte STM-Aufnahme oben rechts in der Abbildung 8.5 belegt. Die Abbildung 8.5 (d) stellt daher die Anwendung des besagten Kunstgriffs auf die Abbildung 8.5 (c) dar. Aber auch hier fehlen die zum atomaren Gitter im Realraum gehörenden sechs reziproken Gitterpunkte, die sich im Abstand von 4 nm^{-1} vom Ursprung entfernt auf den Ecken eines regelmäßigen Sechsecks finden lassen müssten, während die sechs für das andere Gitter entsprechend der Periodizität äquidistant auf einem Kreis mit einem Radius von knapp 0.24 nm^{-1} um den Ursprung angeordnet sind. Von der Koexistenz des atomaren oder auch irgendeines anderen Gitters neben dem beobachteten ist hier keine Spur. Man muss an dieser Stelle aber trotzdem einräumen, dass es sich dem Aussehen nach bei der beobachteten Oberflächenmodifikation auch um ein Moiré-Rotationsmuster handeln kann, das von einer um einen bestimmten Winkel (hier wären es etwa 3.4°) verdreht auf dem Graphitkristall aufliegenden Graphendeckschicht herrührt (vgl. Abschnitt zur Charakterisierung von HOPG(0001) im Kapitel 5). Für das fehlende Auftreten des atomaren Gitters neben dem mit der Periodizität von etwa 4.2 nm könnte dann ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis als Erklärung dienen. Allerdings ist in diesem Zusammenhang erstaunlich, dass derartige Strukturen nicht auf HOPG(0001)-Oberflächen festgestellt werden konnten, die mit den Lösungen A und B präpariert worden waren.

In weiteren Experimenten wurden HOPG(0001)-Oberflächen mit Präparationslösungen vom Typ C versetzt, woraufhin sich wiederum ausgedehnte Lagenstrukturen auf den Substraten finden ließen. Wegen mangelnder Auflösung in der x , y -Ebene und zu schlechter Auflösung in z -Richtung konnten diese Gitter nicht eindeutig als Moiré-Rotationsmuster identifiziert werden. Anhand ausgewählter Topographien wird im Folgenden aufgezeigt, dass es sich bei den ausgebildeten Strukturen wohl aber nicht um die in Einklang mit dem Erklärungsmodell des Abschnitts 8.2 aus der Abbildung 8.5 abgeleiteten AB-Stapelfolgen von Molekülschichten mit Honigwabenstruktur handelt. Die Abbildung 8.6 beispielsweise beinhaltet einen $100.1 \times 54.8\text{ nm}^2$ großen Bereich einer HOPG(0001)-Oberfläche, die unter dem Einfluss des Vergleichsvolumens der Lösung C gestanden hatte. Augenscheinlich bedecken mehrere Lagen mit hexagonaler Symmetrie das Substrat. Eine nähere Charakterisierung dieser Schichten erlaubt das entlang des blauen Pfeils in der Abbildung 8.6 aufgenommene Höhenprofil. Diesem entnimmt man, dass die topographischen Erhebungen entlang der Kante im Mittel 1.6 nm hoch sind und nur etwa 3.9 nm weit auseinanderliegen, nicht fast 4.5 nm, was für eine AB-Stapelung von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Molekülschichten mit Honigwabenstruktur gegeben sein müsste (s. zweite Hälfte des Höhenprofils der Abbildung 8.6). Diese Kugeln mit einem Durchmesser von ungefähr 3.5 nm ordnen sich auf ebenen Bereichen der Probe mit demselben Abstand nächster Nachbarn wie an der Kante entlang dreier Richtungen in der HOPG(0001)-Oberfläche, die sich jeweils um 60° unterscheiden, an, woraus sich die hexagonale Symmetrie der beobachteten Lagen ergibt. Die Höhenkorrugation nimmt in diesen Bereichen auf etwa ein Drittel des für die Kante ermittelten Durchschnittswertes von 1.6 nm ab, was eventuell auf die um Eins höhere Zahl nächster Nachbarn in den Ebenen zurückzuführen ist. Das Höhenprofil zeigt zusätzlich, dass die beiden Ebenen über die es sich erstreckt, einen Abstand von 0.35 nm zueinander einnehmen. Dieser Wert

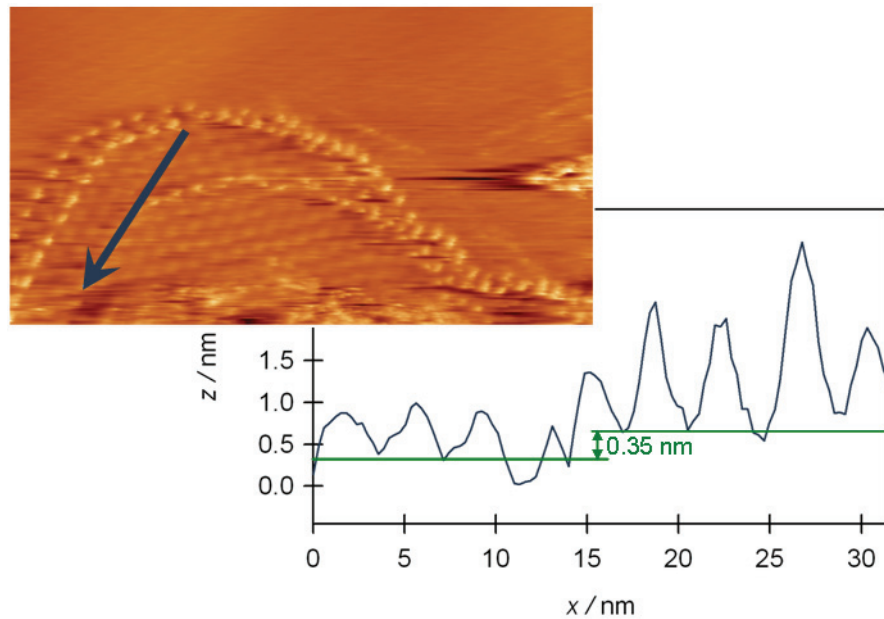


Abbildung 8.6: Topographie einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der Lösung C, aufgenommen mit einem Micro-STM, Konstantstrom-Modus im Ultrahochvakuum ($U_T = 0.124$ V, $I_T = 0.161$ nA) und Höhenprofil entlang des blauen Pfeils. Bildgröße: 100.1×54.8 nm².

entspricht gerade der monoatomaren Stufenhöhe für HOPG. Für eine AB-Stapelung von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Molekülschichten mit Honigwabenstruktur hätte man gemäß des Durchmessers eines Clusters von 2.5 nm einen mehr als siebenmal größeren Lagenabstand erwartet. Aufgrund dieses erheblichen Unterschiedes ist nicht anzunehmen, dass der in der Abbildung 8.6 dargestellte Messbereich eine solche Abfolge von Molekülschichten beinhaltet. Was vorstellbar ist, ist, dass sich an dieser Stelle ein Moiré-Rotationsmuster gleich über mehrere (0001)-Ebenen des HOPG-Substrats erstreckt oder dass sich eine Schicht aus $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern wie ein Teppich über mehrere (0001)-Ebenen des HOPG-Substrats gelegt hat. Für das letztgenannte Szenario wäre aber der Abstand zweier magnetischer Moleküle zueinander ungewöhnlich. Zu erwarten gewesen wären etwa 2.5 nm, der Abstand nächster Nachbarn im Donut aus $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern, nicht aber 3.9 nm. Für die Interpretation als Moiré-Rotationsmuster spricht auch das Aussehen der Kanten. Perlenartige Strukturen als Begrenzungslinien um die ausgedehnten Lagen sind für diese Oberflächenmodifikationen bekannt [211, 241, 244, 251, 256].

Ebenso wenig Klarheit bezüglich der Interpretation ausgebildeter Lagenstrukturen als erfolgreiche Moleküladsorption verschafften Experimente, für die eine neue Lösung vom Typ C gemäß dem eingangs dieses Kapitels beschriebenen Verfahren frisch angesetzt worden war. Tropfte man ungefähr 40 μl davon auf eine durch das Abziehen mehrerer Graphenschichten mittels eines Klebestreifens vorbereitete HOPG(0001)-Oberfläche, fanden sich nach Einhalten der erforderlichen Trocknungszeit und dem Einschleusen in die Ultrahoch-

vakuumanlage bei der Untersuchung mittels Rastertunnelmikroskopie wiederum ausgeprägte Lagen aus Sechsecken, die topographische Erhebungen an den Ecken und im Zentrum des Hexagons aufwiesen. Als vorherrschende Oberflächenmodifikation konnten Gitter mit einer Periodizität von ungefähr 8.5 nm ausgemacht werden. Ein Gitter mit einer Periodizität von etwa 4 nm fand sich nur ein einziges Mal auf der untersuchten Probe, weitere Strukturen – weder mit geringeren noch höheren Periodizitäten – wurden nicht beobachtet. In dem in der Abbildung 8.7 gezeigten $100 \times 100 \text{ nm}^2$ großen Messbereich existieren die beiden beobachtbaren Gitter in unmittelbarer Nachbarschaft nebeneinander. Oben sieht man wegen der hohen Korrugationsamplitude von mehr als einem Nanometer (vgl. Höhenprofil 1 der Abbildung 8.7) deutlich das gröbere hexagonale Gitter, unten das feinere, dessen Höhenwerte in einem etwa 0.8 nm breiten Bereich variieren (s. Höhenprofil 2 der Abbildung 8.7). Interessanterweise zeigte sich das Gitter mit der Periodizität

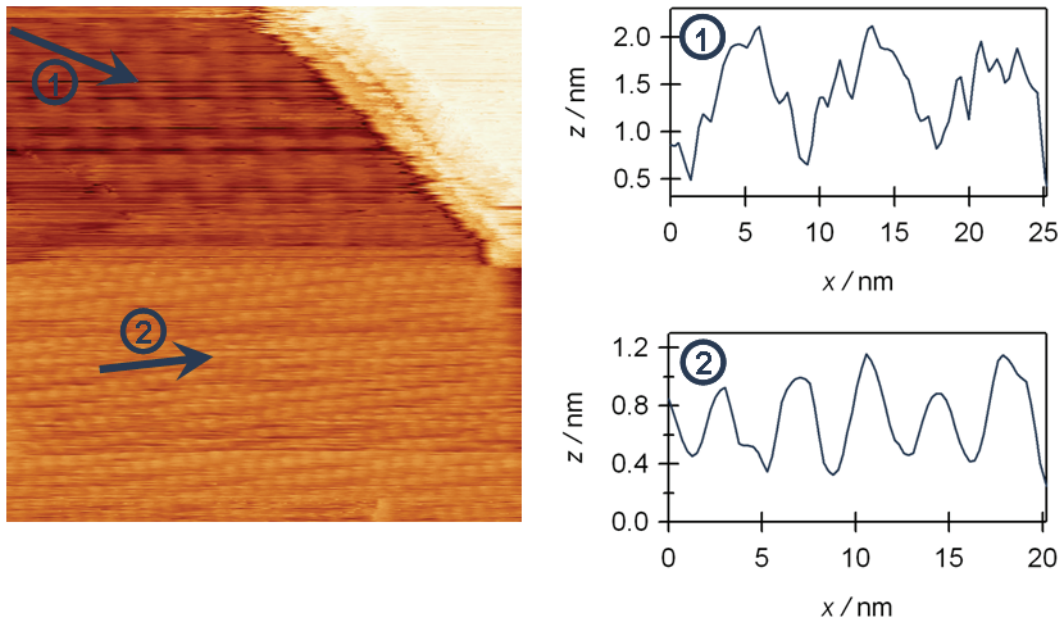


Abbildung 8.7: Topographie einer HOPG(0001)-Oberfläche nach dem Aufbringen der neuen Lösung C, aufgenommen mit einem Micro-STM, Konstantstrom-Modus im Ultrahochvakuum ($U_T = -0.152 \text{ V}$, $I_T = 0.129 \text{ nA}$) und Höhenprofile entlang der beiden blauen Pfeile. Bildgröße: $100 \times 100 \text{ nm}^2$.

von ungefähr 8.5 nm nicht mehr, wenn man einen $40 \times 40 \text{ nm}^2$ großen Bereich daraus rasterte, ohne etwas Anderes an den experimentellen Bedingungen zu verändern (s. Abbildung 8.8 (b)). Es kam aber wieder zum Vorschein, nachdem man den Messbereich auf die alten Werte zurückgesetzt hatte. Trotz der höheren lateralen Auflösung, die damit einherging, dass die Anzahl der Messpunkte pro Linie und die Anzahl der Linien des Rasters für die Aufnahme von STM-Bildern üblicherweise jeweils 400 betrug, sieht man in der Abbildung 8.8 (b) daher gar nichts, während links daneben das hexagonale Gitter mit der Periodizität von ungefähr 4 nm schön zu sehen ist. Die Korrugationsamplitude ist hier so-

gar noch etwas höher (> 0.9 nm) als im Höhenprofil 2 der Abbildung 8.7, was überrascht, da ja Tunnelstrom und -spannung beide Male gleich gewählt waren. Desweiteren kann man weder in der Topographie der Abbildung 8.7 und den zugehörigen Höhenprofilen noch in den beiden hochauflöseren STM-Aufnahmen der Abbildung 8.8 neben der in (a) beobachteten beziehungsweise in (b) unerwarteterweise nicht beobachtbaren Periodizität eine weitere erkennen. Im Gegensatz zu anderen Abbildungen in diesem Kapitel, die Gitter mit einer Periodizität von etwa 4 nm enthalten (s. Abbildungen 8.6 und 8.7), erscheint die zweidimensionale Packung der Bestandteile der in der Abbildung 8.8 (a) betrachteten Lagenstruktur bei der Analyse mit höherer lateraler Auflösung hexagonal dicht. Zusammen mit der für Moleküllagen ohnehin schon unvorstellbaren Periodizität von etwa 4 nm erschwert diese Feststellung die Interpretation der Beobachtungen als erfolgreiche Deposition von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern auf $\text{HOPG}(0001)$ -Oberflächen zusätzlich, denn warum sollte eine Kugel mit einem Durchmesser von rund 2.5 nm in STM-Bildern als topographische Erhebung erscheinen, der ein Durchmesser von etwa 4 nm zuzuordnen ist.

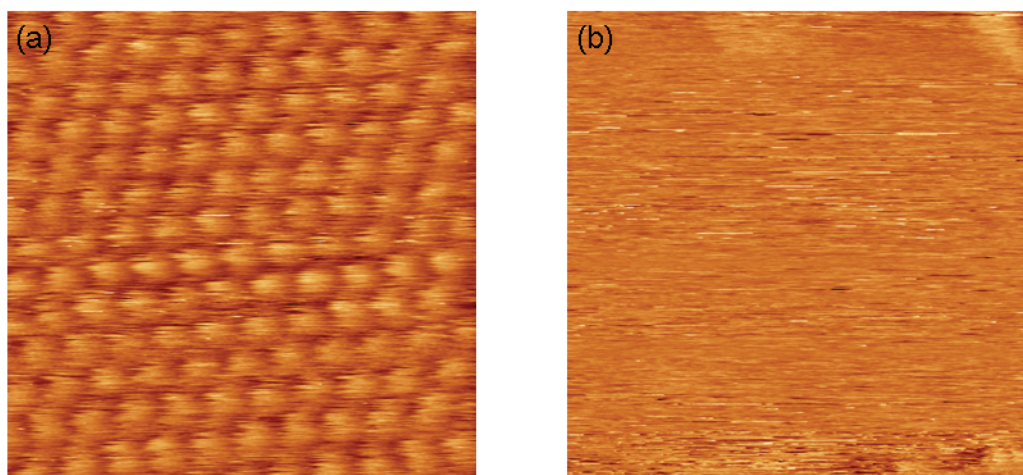


Abbildung 8.8: Topographien der beiden Gitter aus der Abbildung 8.7 mit höherer Auflösung als dort, aufgenommen mit einem Micro-STM, Konstantstrom-Modus im Ultrahochvakuum ($U_T = -0.152$ V, $I_T = 0.129$ nA). (a) Ausschnitt aus dem feineren Gitter in der unteren Bildhälfte, (b) aus dem gröberen in der oberen Hälfte. Bildgröße: jeweils 40×40 nm².

Geht man dennoch davon aus, dass die beobachteten Lagenstrukturen als erfolgreiche Deposition von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern auf $\text{HOPG}(0001)$ -Oberflächen zu interpretieren sind, muss man sich fragen, welche Argumente hierfür sprechen. Zum einem ist an dieser Stelle sicherlich zu nennen, dass das Auftreten der hexagonalen Gitter, insbesondere der mit Periodizitäten um 4 nm, nur dann zu verzeichnen war, wenn man das Substrat mit wässrigen Lösungen vom Typ C und D, in denen molekulare Magnete gelöst waren, benetzt hatte. Außerdem waren die ermittelten Korrugationsamplituden trotz der moderaten Tunnelbedingungen (U_T lag betragsmäßig zwischen 0.124 V und 0.152 V und I_T zwischen

0.091 nA und 0.161 nA) relativ hoch, wenn auch nicht so hoch, wie von Lyding *et al.* für die Benetzung von HOPG mit Phosphor-Wolfram-Säure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$) in Methanol beobachtet [252]. Die genannte Referenz beziehungsweise die entsprechende Angabe für die Korrugation in der letzten Zeile der Tabelle 5.1 ordnet jenem Gitter Höhenunterschiede von 2 nm zu, während man den in diesem Kapitel abgebildeten Höhenprofilen maximal 1.5 nm entnehmen kann. Nun hat man zwei gute Gründe, aus denen man sagen kann, die beabsichtigte Anordnung von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf hochorientiertem Pyrographit zu wohlgeordneten Molekülschichten sei allein durch das Auftropfen und nachfolgende Trocknen an Luft geglückt. Allerdings fehlt bislang eine plausible Erklärung dafür, warum die beobachteten Schichten hexagonal dicht gepackt sind und eine Periodizität von etwa 4 nm oder auch ungefähr 8.5 nm und nicht geringfügig mehr als 2.5 nm aufweisen, was die nahe liegende Schlussfolgerung aus dem im Abschnitt 8.2 gegebenen Erklärungsmodell gewesen ist. Man könnte in diesem Zusammenhang in Erwägung ziehen, die Gitter mit den Periodizitäten von etwa 4 nm beziehungsweise ungefähr 8.5 nm aus je zwei um einen Winkel θ gegeneinander verdrehten Molekülmonolagen konstruieren zu können. Was für Moiré-Rotationsmuster auf HOPG mit zwei Graphenschichten geht, sollte doch wohl auch mit zwei Molekülschichten funktionieren, könnte man meinen. So einfach ist die Interpretation der Beobachtungen dann aber doch nicht. Nach dem im Abschnitt 8.2 Geschriebenen kann eine einzelne Molekülschicht wie eine Graphenschicht aussehen und dementsprechend eine Lage mit Honigwabenstruktur bilden – mit dem Unterschied, dass die Gitterperiodizität deutlich höher ist, nämlich $d = \sqrt{3} \cdot 2.556 \text{ nm} \approx 4.427 \text{ nm}$, und dass die durch Kugeln repräsentierten Moleküle einen fast 20-mal größeren Durchmesser haben als die Kohlenstoffatome. Die Verdrehung zweier solcher Moleküllagen kann gemäß der Gleichung $D = d/(2 \sin(\theta/2))$ keineswegs auf eine Periodizität von etwa 4 nm führen, wie man sie wiederholt aus experimentellen Ergebnissen ermittelt hat. Generell kann bei Moiré-Rotationsmustern D nie kleiner als d sein. Da der Winkel θ infolge der Rotationssymmetrie der betrachteten Lage nur zwischen 0 und 30° liegen darf, ist das rechnerisch kleinstmögliche D etwa 8.36 nm groß. Auch das Unterfangen, ein Gitter mit einer Periodizität von etwa 4 nm dadurch zu erzeugen, zwei kompakte Moleküllagen mit einer Periodizität von 2.5 nm um einen entsprechenden Winkel gegeneinander zu verdrehen, scheitert, denn D kann in diesem Fall minimal 4.83 nm betragen. Ein Gitter mit einer Periodizität von 8.5 nm ließe sich beide Male prinzipiell konstruieren und wäre für zwei Lagen mit Honigwabenstruktur das Resultat der Verdrehung um den Winkel $\theta = 29.5^\circ$ und für zwei kompakte um $\theta = 16.9^\circ$. Nach dem, was für die simultane Abbildbarkeit von Moiré-Rotationsmustern auf HOPG mit dem unterliegenden atomaren Kohlenstoffgitter gilt, müsste man dann aber neben dem Gitter mit der Periodizität von etwa 8.5 nm auch die oberste Moleküllage mit Honigwabenstruktur beziehungsweise die oberste kompakte Moleküllage im STM-Bild ausmachen können. Das ist in den vorliegenden Messergebnissen nicht der Fall gewesen. Bei höherer lateraler Auflösung (s. Abbildung 8.8 (b)) ließ sich ja nicht einmal mehr das zuvor beobachtete Gitter (s. obere Hälfte der Topographie der Abbildung 8.7) erkennen. Sollte es sich bei den ausgedehnten Lagenstrukturen mit hexagonaler Symmetrie dennoch um Molekülschichten gehandelt haben, ist derzeit noch nicht klar, warum die Anordnung der molekularen Magnete auf HOPG(0001) gerade die gefundenen Periodizitäten einnimmt. Auch die im Zuge der Charakterisierung von HOPG(0001)-Oberflächen geäußerte Vermutung (s. Unterabschnitt 5.2.3 des fünften Kapitels dieser Arbeit), Moiré-Rotationsmuster

auf HOPG könnten von Vorteil für die Adsorptionsexperimente mit den im Durchmesser etwa 2.5 nm großen Kepleratkugeln sein, weil die Periodizitäten vieler auf Graphit beobachteter Überstrukturen von vergleichbarer Größe sind, hat sich nicht bestätigt, denn dann hätten die beobachteten Gitter anders aussehen müssen. Die einzelnen Moleküle innerhalb der Schichten dürften keinen größeren Durchmesser als die 2.5 nm des Einzelclusters aufweisen und sollten sich in Analogie zu den Erkenntnissen von Xhie *et al.* für Kobaltpartikel auf Graphit vornehmlich an Stellen anlagern, die Maxima in der Oberflächentopographie des rotationsbedingten HOPG-Übergitters (M- β -Plätze, vgl. Abbildung 5.13) darstellen [244]. Die Packung der Lagen wäre dann im Allgemeinen lockerer als im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet. Wenn alle bevorzugten Adsorptionsplätze mit Molekülen besetzt sind, kann eine solche Molekülschicht nur dann hexagonal dicht gepackt sein, wenn die Periodizität des Moiré-Rotationsmusters dem Moleküldurchmesser entspricht. Diese Situation ist schematisch in der Abbildung 8.9 (a) dargestellt, in der die an M- β -Plätzen adsorbierten Moleküle durch blaue Kugeln symbolisiert werden. Eine Lage, in der sich die kugelförmigen $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster im Abstand von 4 nm, also mit der im Experiment desöfteren festgestellten Periodizität anordnen, sollte erwartungsgemäß so aussehen, wie in der Abbildung 8.9 (b) schematisch gezeigt. Entsprechend beinhaltet die Abbildung 8.9 (c) eine Prognose für das Aussehen eines Molekülgitters mit einer Periodizität von ungefähr 8.5 nm. Die Unterschiede zum Erscheinungsbild der beobachteten zweidimensionalen Lagenstrukturen (s. Abbildungen 8.7 und 8.8) sind überaus deutlich.

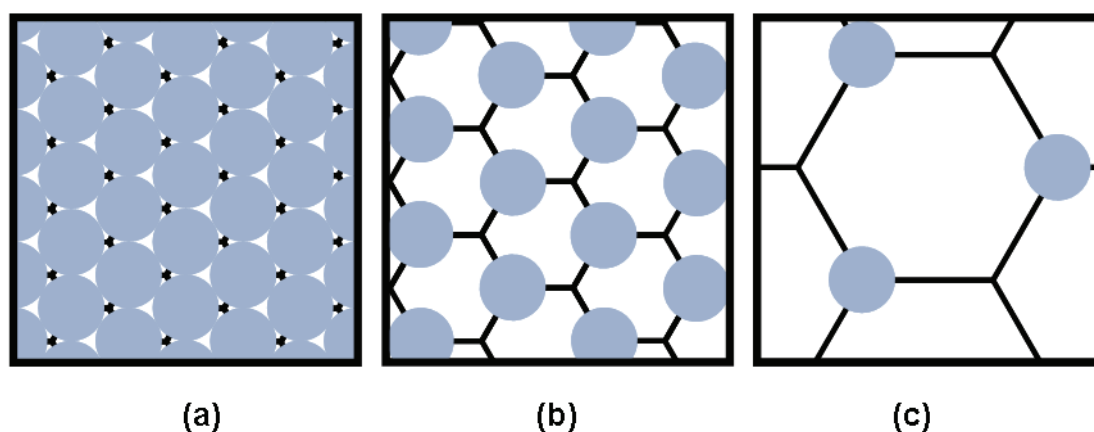


Abbildung 8.9: Zu erwartendes Aussehen einer $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Schicht, deren molekulare Anordnung durch die Lage der M- β -Plätze eines zugrunde liegenden Moiré-Rotationsmusters auf HOPG bestimmt wird. Gitterperiodizität: (a) $D = 2.5$ nm, (b) $D = 4$ nm, (c) $D = 8.5$ nm.

Falls das, was man beobachtet hat, keine Molekülschichten sind, hatte man sich bei der rastertunnelmikroskopischen Charakterisierung von HOPG(0001)-Oberflächen, die unter dem Einfluss von Lösungen C und D gestanden hatten, offensichtlich gerade stets auf die Bereiche der Probenoberfläche konzentriert, an denen sich keine $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Cluster befunden hatten. Es ist während einer Messung ja auch weitaus interessanter, sein Hauptaugenmerk auf wohldefinierte Strukturen wie geordnete Lagen zu richten als auf unspezifische An-

sammlungen von Molekülclustern, zu denen sich die molekularen Magnete in diesem Fall wohl zusammengefunden haben müssen. Es wäre interessant, anhand weiterer Präparationen und damit verbundener rastersondenmikroskopischer Untersuchungen herauszufinden, ob $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$, wenn es in größerer Menge in Milli-Q-Wasser vorliegt, tatsächlich eine Tendenz zur Vereinigung zu größeren Ansammlungen von Molekülclustern zeigt. Sollte sich die Rastertunnelmikroskopie als ungeeignet für die Abbildung solcher Strukturen erweisen oder man weiterhin nur den bisher beobachteten Mustern ähnliche auf den Oberflächen vorfinden, würde es sich anbieten, die Proben mittels eines Rasterkraftmikroskops, betrieben im FM-Modus im UHV, zu analysieren. Moiré-Rotationsmuster sollten dann nämlich, da sie ihren Ursprung in der Elektronendichteverteilung der obersten Graphenschichten haben, nicht visualisierbar und Lagenstrukturen mit einer Periodizität um 2.5 nm – sofern sie denn auftreten – eindeutig als Molekülschichten identifizierbar sein. Da die Arbeitsgruppe Schleberger – allen voran Sevilay Akcöltekin – mittlerweile über einiges Know-How bezüglich der Präparation von Graphenschichten verfügt, könnte man auch versuchen, $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ aus Lösung durch direktes Auftropfen mit nachfolgendem Trocknen oder mittels der Pulsventiltechnik auf eine Graphenmonolage aufzubringen und die Adsorption mit Verfahren der Rastersondenmikroskopie zu untersuchen. Bei diesem Vorgehen ist die Verwechslung mit Moiré-Rotationsmuster, selbst wenn zur Oberflächenanalyse ein Rastertunnelmikroskop verwendet wird, ausgeschlossen, da als Substrat nur eine einzelne Graphenschicht fungiert. Für die Experimente mit dem Rastertunnelmikroskop ist man derzeit noch auf der Suche nach einem geeigneten leitenden Trägermaterial unter dem Substrat, während für Untersuchungen mittels eines Rasterkraftmikroskops ein Bruchstück eines Siliziumwafers als Substrat unter dem eigentlichen Substrat dienen kann. Wie man sieht, ist die Erforschung des Systems $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ auf HOPG(0001)-Oberflächen im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch lange nicht ausgeschöpft worden. Die bisherigen Ergebnisse motivieren daher vielmehr zu weiteren Experimenten, aus denen sicherlich noch viele interessante und vor allem auch richtungsweisende Erkenntnisse bezüglich des Aufbringens molekularer Magnete auf Oberflächen gewonnen werden können.

Kapitel 9

Zusammenfassung

Für die zum Verfassen der vorliegenden Dissertation erforderlichen Experimente zum Aufbringen reiner sowie mit molekularen Magneten versetzter Lösungsmittel auf glatte kristalline Oberflächen wurde – neben dem simplen Auftropfen mit nachfolgender Probentrocknung an Luft – eine recht junge *in situ*-Präparationstechnik erfolgreich etabliert. Das Herzstück dieser Methode bildet ein Magnetventil, das im Pulsbetrieb geöffnet und geschlossen werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Durchlassverhalten des Ventils charakterisiert. Die entsprechenden Daten konnten durch Ursprungsgeraden beschrieben werden, aus denen man die beiden nachstehenden Zusammenhänge ablesen kann:

- Bei der Injektion ins Vakuum (HV und UHV) wird stets mehr Flüssigkeit durchgelassen, als wenn auf beiden Seiten der Düsenöffnung der gleiche, nämlich Atmosphärendruck herrscht.
- Für Ethanol, Isopropanol und Milli-Q-Wasser korreliert das Verhältnis der unter gleichen Bedingungen injizierten Lösungsmittelvolumina qualitativ mit den Werten für die Oberflächenspannungen, nicht aber mit denen für die dynamischen Viskositäten.

Für das Versetzen von KBr(100)-Oberflächen mit Ethanol ergaben sich neue Befunde, welche mit Theorien zur Bildung von Ätzgruben und dem Phänomen der Ostwald-Reifung erklärt werden konnten. Im Einzelnen waren dies:

- Das Aufbringen einer definierten Menge Ethanols auf eine durch das Spalten an Luft präparierte KBr(100)-Oberfläche mittels Rotationsbeschichtung unter Umgebungsbedingungen oder Argonatmosphäre führte zur signifikanten Ausbildung unterschiedlich großer und unterschiedlich tiefer Ätzgruben. Bei den Ätzerscheinungen handelte es sich um inverse Stufenpyramiden, wobei die Kanten der Umrisse stets parallel zu den [100]-Richtungen der Kaliumbromidoberfläche orientiert waren.
- Die Beschaffenheit der Spaltoberfläche vor der Benetzung mit Ethanol bestimmte das Aussehen der geätzten Oberfläche. Mehrere Nanometer hohe Bruchkanten verhinderten die laterale Ausdehnung der Ätzgruben über diese vorgegebenen Begrenzungen hinweg und zogen im Vergleich zu glatteren Oberflächen auch eine Reduzierung der Grubentiefe nach sich.

- Sowohl das Grubeninnere wie auch die -wände wiesen eine Feinstruktur auf. So konnten im Zentrum der inversen Ätzpyramiden entweder flache Ebenen oder einzelne beziehungsweise mehrfache Spiralen gefunden werden, wobei der Drehsinn meistens gegen den Uhrzeigersinn gerichtet war. Die Wände waren stets monoatomar gestuft.
- Die Entstehung der im ersten Punkt beschriebenen Ätzgruben konnte auch beobachtet werden, wenn das Aufbringen von Ethanol auf eine KBr(100)-Oberfläche, die durch das Spalten an Luft hervorgebracht worden war, mittels eines Pulsventils im Vakuum stattgefunden hatte. Unabhängig davon, ob die Probenrocknung an Luft oder im UHV erfolgt war, zeigten die inversen Ätzpyramiden im Gegensatz zu denen, die aus Rotationsbeschichtungsexperimenten erhalten worden waren, keine geradlinig verlaufenden, sondern stark ausgefrante Stufenkanten.
- Die Auswirkungen des Ethanolätzens auf Bereiche, die kleiner als $500 \times 500 \text{ nm}^2$ waren, wurden mittels dynamischer Rasterkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum studiert. Das Lösungsmittel hinterließ zunächst monoatomar tiefe Löcher in Terrassen und griff auch die Stufenkanten des Substrats an. Nachfolgend schritt dieser „Lochfraß“ weiter fort und kam schließlich zum Erliegen. Weitere Veränderungen der Oberfläche in der Folgezeit resultierten im Wachstum größerer Strukturen und dem damit verbundenen Schrumpfen kleinerer, wobei diese, wenn ihre Größe einen kritischen Wert unterschritten hatte, sogar ganz verschwanden.

Unter Kenntnis der zu erwartenden ethanolinduzierten Effekte wurde auf KBr(100)-Oberflächen die Deposition von Galvinoxyl-Radikalen durch Pulsinjektion untersucht. Auch dieses Unterfangen lieferte interessante Ergebnisse:

- Die von Ethanol verursachten Ätzlöcher stellten neben den Stufenkanten des Substrats ideale Adsorptionsplätze für die molekularen Magnete dar. Die Auffüllung der lösungsmittelinduzierten Vertiefungen der Oberfläche führte zur Ausbildung inselartiger Nanostrukturen.
- Das unmittelbar nach der Präparation eingenommene Erscheinungsbild der modifizierten Kaliumbromidoberfläche blieb über mehr als drei Monate stabil, so dass man davon ausgehen kann, dass die Adsorption von Galvinoxylmolekülen das Lösungsätzen durch Ethanol effektiv unterbindet.
- Die mittlere Gesamthöhe der Galvinoxylmolekülinselfen betrug etwa 0.7 nm. Daher könnten die auf KBr(100)-Oberflächen beobachteten Nanostrukturen eine ähnliche Ordnung aufweisen wie bekannte Lagenstrukturen desselben molekularen Magneten auf Au(111)-Oberflächen.

Ein Substrat, das beim obigen Aufbringen der molekularen Magnete nicht durch das Lösungsmittel beeinträchtigt wird, da Ethanol in ihm keine nachweisbaren Schäden hinterlässt, ist die (111)-Oberfläche eines an Luft gespaltenen CaF_2 -Kristalls. Aus Adsorptionsexperimenten von Galvinoxyl hierauf ergaben sich folgende Schlüsse:

-
- Galvinoxyl lässt sich auch auf diesem Substrat mittels der Pulsventiltechnik depo-
nieren. Die Moleküle finden sich – scheinbar zufällig verteilt – vornehmlich auf den
Terrassen.
 - Aufgrund der Rauigkeit einer nicht im Vakuum gespaltenen Oberfläche und den
zeitlichen Veränderungen, die sie unter Umgebungsbedingungen erfährt, ist die Iden-
tifizierung von adsorbierten Molekülen erschwert. Deswegen müsste man für Folge-
experimente eine neue Spaltvorrichtung konzipieren, um sowohl die Präparation des
Substrats als auch die der Probe im UHV durchführen zu können.

Die einzige Oberfläche, die nicht zu einem Isolator-kristall gehörte, daher mittels Raster-
tunnel- statt Rasterkraftmikroskopie untersucht und mit molekularen Magneten belegt
werden konnte, war die (0001)-Deckebene von HOPG. In Abhängigkeit von der Konzentra-
tion der aufgetragenen Reinstwasserlösung mit den darin enthaltenen $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern
konnten verschiedene Arten von Bedeckungen der Oberfläche registriert werden:

- Für die beiden niedrigstkonzentrierten Präparationslösungen ließen sich donutför-
mige Gebilde auf Terrassen des Substrats und doppelreihig dekorierte Stufenkanten
nachweisen.
- Diese experimentellen Befunde konnten durch ein Erklärungsmodell gestützt werden,
welches die Ausbildung molekularer Ringe durch die – eventuell sogar kovalente –
Verbrückung von je sechs $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern zu einem Donut beschreibt sowie die
Aneinanderreihung zu Ketten und ausgedehnten Lagen vorsieht.
- In Verbindung mit dem Auftropfen der beiden höchstkonzentrierten Lösungen fand
man hexagonale Lagenstrukturen, deren Periodizitäten aber nicht denen entspra-
chen, die das zuvor gegebene Erklärungsmodell für Molekülschichten vorsah. Ein
eindeutiger Beweis dafür, dass es sich hierbei dennoch um eine erfolgreiche Deposi-
tion von $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ -Clustern auf HOPG(0001)-Oberflächen handelt, konnte auf der
Basis der vorhandenen Messdaten nicht erbracht werden. Zur Klärung der Herkunft
der Lagenstrukturen bedarf es daher weiterer Experimente, wofür einige Vorschläge
unterbreitet worden sind.

Zum Ende all dieser wissenschaftlichen Arbeiten kann bezüglich des Anwendungspotenzials
molekularer Magnete als Informationsträger für Speichertechnologien der Zukunft folgen-
des Schlussfazit gezogen werden:

**Bis molekulare Magnete zu konventionellen Speichermedien konkurrenzfähig
und Datenspeicher auf Basis solcher Moleküle kommerziell erhältlich sein wer-
den, wird es wohl noch etwas Zeit und vor allem viele weitere grundlegende
Experimente brauchen!**

Anhang A

Praktische Tipps zum Gebrauch des easyPLL plus-Systems

Das easyPLL plus-Systems besteht aus zwei separaten Einheiten, dem *Controller* und dem *Detector*, die mittels zweier kurzer BNC-Kabel zum gemeinsamen Gebrauch zusammengeschlossen werden können. Da das Signal aus dem Ausgang „**Signal out**“ des *Controllers* noch für einen anderen Zweck benötigt wird (s. unten), empfiehlt es sich hier ein BNC-T-Stück aufzustecken, bevor die Verbindung mit dem „**Input**“-Eingang des *Detectors* hergestellt wird. Ferner ist der „**Ref**“-Ausgang des *Detectors* mit dem Eingang „**Ref in**“ des *Controllers* dauerhaft zu verbinden. Bei Verwendung dieser Kombination wird die Cantileverschwingung vom System sowohl überwacht als auch angetrieben. Hierzu ist die Verkabelung des OMICRON-Setups so zu verändern, dass das easyPLL plus-System in den Messaufbau integriert wird. Es bietet sich immer an, einige Messsignale mit Hilfe von Oszilloskopen zu überprüfen. Zum Zeitpunkt, als die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, standen ein Zweikanal-Oszilloskop des Herstellers Hewlett Packard (HP 54645A) und ein Oszilloskop von Tektronix (TDS 210) mit ebenfalls zwei Kanälen zur Verfügung. Der **Kanal 2 des Tektronix-Oszilloskops** bekam als Eingangssignal stets – unabhängig davon, welches Setup verwendet wurde – die über einen 13/1-Spannungsteiler abgeschwächte Hochspannung aus dem Ausgang „**Z MON**“ des Piezo Driver Boards, welches sich in der SPM CU befindet, zugeführt. Wenn man davon ausgehen kann, dass der **Kanal 1 des HP-Oszilloskops** mit dem von der Photodiode stammenden „**FN**“-Signal gespeist wird, welches zu diesem Zweck am BNC-Y-Stück auf dem Eingang „**FN IN**“ des Input Boards der AFM CU abgegriffen wird, und dass der **Kanal 2 des HP-Oszilloskops** mit dem „**Damping**“-Ausgang des Exciter Boards (ebenfalls AFM CU) verbunden ist, verfährt man beim Umstecken am einfachsten folgendermaßen, wobei es auf die Einhaltung der angegebenen Reihenfolge nicht ankommt:

1. BNC-Kabel vom Kanal 1 des HP-Oszilloskops abnehmen und auf den Eingang „**Detector in**“ des *Controllers* stecken. (So wird das von der Photodiode stammende „**FN**“-Signal von der AFM CU aus an das easyPLL plus-System geleitet.)
2. BNC-Kabel vom Ausgang „**Damping**“ des Exciter Boards (AFM CU) abnehmen und auf das freie Ende des BNC-T-Stücks am Ausgang „**Signal out**“ des *Controllers* stecken. (So kann die Cantileverschwingung auf dem **Kanal 2 des HP-Oszilloskops** als zehnfach verstärktes Messsignal beobachtet werden. **Achtung:** Bei der Benutzung der OMICRON-Elektronik erfolgt dies auf dem Kanal 1 desselben Oszilloskops!)

3. „**Excite-Kabel**“ (dünnes BNC-Kabel) vom gleichnamigen Ausgang des Exciter Boards (AFM CU) abnehmen und auf den Ausgang „**Drive out**“ des *Controllers* stecken. (So erfolgt die Anregung der Cantileverschwingung durch das easyPLL plus-System.)
4. BNC-Kabel vom Ausgang „ **Δ FN OUT**“ des Compare Boards (AFM CU) abnehmen und auf den Ausgang „**Output**“ des *Detectors* stecken. (So wird für die Abstandsregelung Verbindung zum Eingang „**F IN**“ des Regulator Boards in der SPM CU geschaffen.)
5. Ausgang „**df**“ des *Detectors*, auf welchem sich zu diesem Zweck ein BNC-T-Stück befinden sollte, mittels je eines BNC-Kabels sowohl mit dem **Kanal 1 des Tektronix-Oszilloskops** als auch mit dem Tunnelstromeingang „**I IN**“ des Regulator Boards in der SPM CU verbinden. (So muss man für die Registrierung der Frequenzverschiebung df nicht einen beiden externen Eingänge des Twin AD Boards (SPM CU) benutzen und hat beide noch für die Aufnahme weiterer Messsignale frei. **Achtung:** df wird dann nicht in Hz angegeben, sondern in nA, wobei 1 nA stets 2 V entsprechen und die Umrechnung von V in Hz vom jeweils gewählten Lock range abhängt (s. Tabelle A.1). In der Software sind hierfür vier verschiedene Einstellungen möglich, weswegen dieser Wert unbedingt zu notieren ist, wenn man das df -Signal quantitativ auswerten möchte.)
6. Ausgang „**Dissipation**“ des *Controllers*, auf welchem sich zu diesem Zweck ein BNC-T-Stück befinden sollte, mittels je eines BNC-Kabels sowohl mit dem **Kanal 1 des HP-Oszilloskops** als auch mit dem Eingang „**EXT1**“ des Twin AD Boards (SPM CU) verbinden. (**Achtung:** Bei der Benutzung der OMICRON-Elektronik wurde das dem Dissipations- entsprechende Damping-Signal auf dem Kanal 2 desselben Oszilloskops angezeigt!)
7. Ausgang „**Amplitude**“ des *Controllers* mit einem BNC-Kabel mit dem Eingang „**EXT2**“ des Twin AD Boards (SPM CU) verbinden. (**Achtung:** OMICRON und der Hersteller des easyPLL plus-Systems (Nanosurf) verstehen unter dem Begriff „Amplitude“ nicht dasselbe (s. Beispiel).)

Tabelle A.1: Vom gewählten Lock range abhängige Faktoren für die Umrechnung der in nA gemessenen Frequenzverschiebung df in einen Wert mit der Einheit Hz

Lock range	Umrechnungsfaktor	Lock range	Umrechnungsfaktor
± 183 Hz	36.6 Hz/nA	± 732 Hz	146.6 Hz/nA
± 366 Hz	73.2 Hz/nA	± 1464 Hz	292.8 Hz/nA

Beispiel:

Für eine Cantileverschwingung, für die man unter Benutzung der OMICRON-Elektronik im AFM Noncontact-Fenster der SCALA PRO-Software 0.1 V als Amplitude gewählt hat, liest man im Kanal 1 des HP-Oszilloskops eben diesen Wert für die Spitze-Spitze-Amplitude der auf dem Schirm sichtbaren Schwingung ab. Will man diesselbe Cantileverschwingung mit dem easyPLL plus-Systems erzeugen, muss man – rein rechnerisch – den Sollwert der Amplitude durch Drehen am „Set Point“-Potentiometer des *Controllers* auf $5/\sqrt{2} \cdot 0.1 \text{ V} \approx 0.354 \text{ V}$ einregeln, was man im Display des *Controllers* ablesen kann, wenn der Kippschalter „Monitor“ in Mittelstellung steht. Erreicht die jetzt im Kanal 2 des HP-Oszilloskops angezeigte zehnfach verstärkte Schwingung keine Spitze-Spitze-Amplitude von 1 V – was erfahrungsgemäß immer der Fall ist – verändere man den Sollwert, bis ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt wird. Übrigens ist – entgegen der Herstellerangabe in der Gebrauchsanleitung für das easyPLL plus-System – der Integral-Teil der Amplitudenregelung durch die entsprechende Betätigung des „I Gain“-Schalters im Bereich „Amplitude Control“ des *Controllers* immer einzuschalten, also auch für Messungen im *Self Exciting Oscillation Mode*, auf welchen sich alle hier gegebenen Hinweise beziehen.

Anhang B

Die Spaltvorrichtung und kompatible Probenhalter

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Spaltvorrichtung (s. Abbildung B.1) wurde so konzipiert, dass das mit ihr durchführbare Spalten von Kristallen unter Ultrahochvakuumbedingungen in analoger Weise zum Spalten an Luft erfolgen kann, welches im Kapitel 5 im Unterabschnitt 5.2.1 bereits beschrieben worden ist.

Der auf einem geeigneten Probenhalter montierte und in einer der zehn Probenaufnahmen der sich in der AFM-Schleuse befindlichen Multitasche senkrecht stehende, zu spaltende Kristall wird von unten durch einen Hackklotz unterstützend stabilisiert. Mittels einer Lineardurchführung mit z -Hub wird die zum Spalten verwendete Edelstahlklinge (ein Drittel einer Klinge zum Reinigen von Cerafenster mittels eines entsprechenden Schabers) an die gegenüberliegende Kristallfläche herangeführt. Ein leichter Hammerschlag auf den Wobblestick, an dessen Ende die Klinge so fixiert ist, dass sie parallel zur Probenplatte des Probenhalters und damit auch parallel zur Oberseite des Kristalls orientiert ist, genügt, um den Spaltvorgang auszulösen. Damit das abgetrennte Kristallstück nicht unkontrolliert durch die Vakuumanlage fliegt, sondern bestenfalls auf dem unteren Blindflansch des CF35-Doppelkreuzes, in welches die Spaltvorrichtung eingebaut ist, zum Liegen kommt, ist an der Multitasche auf der dem UHV AFM/STM zugewandten Seite ein metallisches Abfangnetz angebracht.

Leider hat sich die vorgestellte Spaltvorrichtung nicht für das Spalten von CaF_2 bewährt, wohingegen die Präparation einer sauberen $\text{KBr}(100)$ -Oberfläche manchmal schon ohne Zuhilfenahme des Hammers, allein nur durch die Annäherung der Klinge durch das Verstellen des z -Hubs bis zum Kontakt mit dem Kaliumbromidkristall bewerkstelligt werden konnte. Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Härten der zu spaltenden Materialien zurückzuführen, so dass das Instrument für die Erzeugung frischer $\text{CaF}_2(111)$ -Spaltflächen modifiziert werden müsste. Möglicherweise ist es erforderlich, Calciumfluorid nicht von einer Seitenfläche, sondern von einer Kristallkante aus zu spalten, wodurch lediglich ein punktueller Kontakt der Klinge mit der Probe gewährleistet wird.

Der mit der Spaltvorrichtung kompatible Probenhalter basiert auf dem Design des Herstellers OMICRON für die von ihm angebotenen Edelstahlprobenplatten. Zwei nachträglich eingefügte, parallele Schlitze, im Winkel von 45° zu den Kanten der Probenplatte orientiert, erlauben die Montage quadratischer Proben mit Seitenlängen zwischen 5 und 8 mm

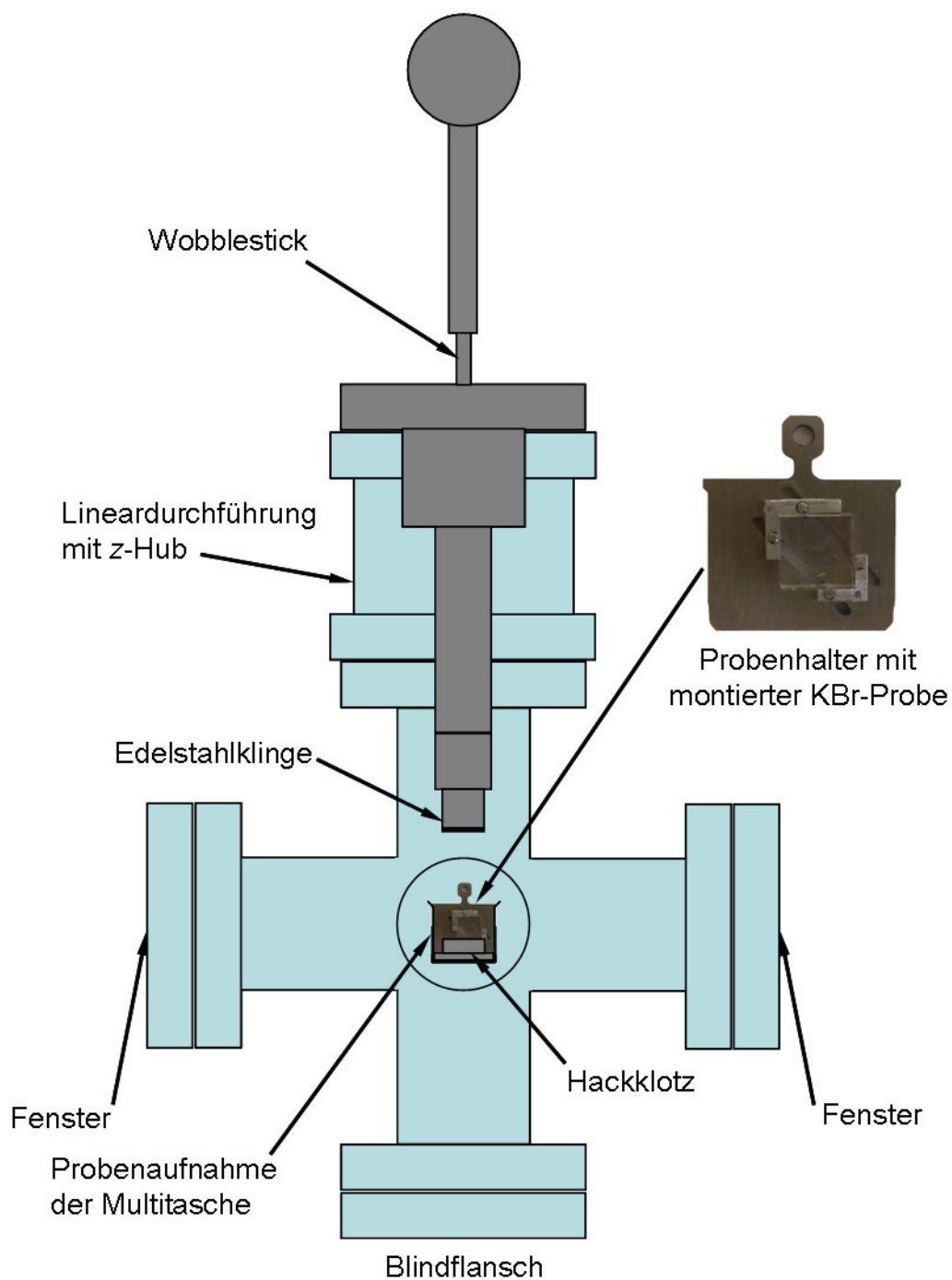


Abbildung B.1: Vorrichtung zum Spalten von Kristallen unter Ultrahochvakuumbedingungen.

mittels zweier Winkelprofile. Diese sind innenseitig angeschrägt und so auf die Probenplatte zu schrauben, dass die nahe des rechten Winkels eingeprägte Markierung sichtbar ist, wenn man von oben auf einen liegenden Probenhalter schaut. In dieser Weise befestigte Proben befinden sich nicht mittig auf dem Halter, um beim Transfer in den Manipulator Kollisionen mit dem dort angebrachten Stromkamm zum Direktstromheizen von Silizium zu vermeiden. Das Fixieren größerer quadratischer sowie andersförmiger Proben ist für das vorgestellte Design nicht möglich, da mit den vorhandenen Winkelprofilen und Probenplatten einerseits nur Proben mit den genannten Abmessungen aufgeschraubt werden können und andererseits die Probenaufnahme am Scanner des Rastersondenmikroskops der Probenmontage unverrückbare Grenzen setzt.

Literaturverzeichnis

- [1] D. A. Thompson und J. S. Best, *The future of magnetic data storage technology*, IBM J. Res. Develop. **44**, 311 (2000).
- [2] M. Albrecht, J.-U. Thiele und A. Moser, *Terabit-Speicher – bald Realität oder nur Fiktion?*, Physik Journal **2**, 25 (2003).
- [3] R. J. T. Morris und B. J. Truskowski, *The evolution of storage systems*, IBM Systems Journal **42**, 201 (2003).
- [4] P. D. Allen, T. G. S. Pierre und R. Street, *Magnetic interactions in native horse spleen ferritine below the superparamagnetic blocking temperature*, J. Magn. Magn. Mater. **177-181**, 1459 (1998).
- [5] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt und J. Mannhart, *Subatomic Features on the Silicon (111)-(7×7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy*, Science **289**, 422 (2000).
- [6] G. Binnig und D. P. E. Smith, *Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*, Rev. Sci. Instrum. **57**, 1688 (1986).
- [7] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [10] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Theory of scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [11] H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger (Hrsg.), *Scanning Tunneling Microscopy I*, Second Edition, Springer-Verlag, 1994.
- [12] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [13] S. Molitor, *Rasterkraftmikroskopie im UHV: Abbildungsprozesse im Kontaktmodus und im dynamischen Modus am Beispiel der Gold (111) $22 (\pm 1) \times \sqrt{3}$ - und der Si (111) 7×7 -Oberfläche*, Dissertation, Universität Osnabrück, 2001.

- [14] G. Meyer und N. M. Amer, *Novel approach to atomic force microscopy*, Appl. Phys. Lett. **53**, 1045 (1988).
- [15] S. Alexander, L. Hellemans, O. Marti, J. Schneir, V. Elings, P. K. Hansma, M. Longmire und J. Gurley, *An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever*, J. Appl. Phys. **65**, 164 (1989).
- [16] G. Meyer und N. M. Amer, *Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. **57**, 2089 (1990).
- [17] Y. Martin, C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe, *Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*, J. Appl. Phys. **61**, 4723 (1987).
- [18] P. Grütter, A. Wadas, E. Meyer, H. Heinzelmann, H.-R. Hidber und H.-J. Güntherodt, *High resolution magnetic force microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 406 (1990).
- [19] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen und T. Yogi, *Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media*, J. Appl. Phys. **68**, 1169 (1990).
- [20] B. Hoffmann, R. Houbertz und U. Hartmann, *Eddy current microscopy*, Appl. Phys. A **66**, S409 (1998).
- [21] T. Roll, M. Meier, S. Akcöltekin, M. Klusmann, H. Lebius und M. Schleberger, *Conductive nanodots on the surface of irradiated CaF₂*, phys. stat. sol. (RRL) **2**, 209 (2008).
- [22] T. Roll, M. Meier, U. C. Fischer und M. Schleberger, *Distance dependence of the phase signal in eddy current microscopy*, Thin Solid Films **516**, 8630 (2008).
- [23] T. Glaser, I. Liratzis, T. Lügger und R. Fröhlich, *Synthesis and Characterization of Ti Complexes Using 4-tert-Butyl-2,6-bis(hydroxymethyl)phenol: X-ray Structures of a Confacial Biocubane with Terminal Nucleophilic Phenylmethoxide Ligands, and a Ti₄O₁₆ Core Protected by Two Hydrophobic Binding Pockets*, Eur. J. Inorg. Chem, 2683 (2004).
- [24] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, J. Appl. Phys. **69**, 668 (1991).
- [25] U. Dürig, H. R. Steinauer und N. Blanc, *Dynamic force microscopy by means of the phase-controlled oscillator method*, J. Appl. Phys. **82**, 3641 (1997).
- [26] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller und V. B. Elings, *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, Surf. Sci. Lett. **290**, L688 (1993).
- [27] F. J. Giessibl, *Advances in atomic force microscopy*, Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003).

-
- [28] R. García und R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surface Science Reports **47**, 197 (2002).
- [29] F. J. Giessibl, *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7×7) Surface by Atomic Force Microscopy*, Science **267**, 68 (1995).
- [30] R. Erlandsson, L. Olsson und P. Mårtensson, *Inequivalent atoms and imaging mechanisms in ac-mode atomic-force microscopy of Si(111)7 × 7*, Phys. Rev. B **54**, R8309 (1996).
- [31] M. Bammerlin, R. Lüthi, E. Meyer, A. Baratoff, J. Lü, M. Guggisberg, C. Gerber, L. Howland und H.-J. Güntherodt, *True atomic resolution on the surface of an insulator via ultrahigh vacuum dynamic force microscopy*, Probe Microscopy **1**, 3 (1997).
- [32] F. J. Giessibl, *Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy*, Phys. Rev. B **56**, 16 010 (1997).
- [33] F. J. Giessibl, *AFM's path to atomic resolution*, Materials Today, 32 (2005).
- [34] F. J. Giessibl und H. Bielefeldt, *Physical interpretation of frequency-modulation atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **61**, 9968 (2000).
- [35] U. Dürig, *Interacting sensing in dynamic force microscopy*, New J. Phys. **2**, 5.1 (2000).
- [36] W. Plass, *Design magnetischer Materialien: Chemie der Magnete*, Chemie in unserer Zeit **32**, 323 (1998).
- [37] S. Mengel, *Technologieanalyse, Magnetismus Band 1, Molekulare Magnete, Technologiefrüherkennung*, VDI-Technologiezentrum, 1999.
- [38] J. S. Miller und A. J. Epstein, *Organische und metallorganische molekulare magnetische Materialien : Designer-Magnete*, Angew. Chem. **106**, 399 (1994).
- [39] B. Pilawa, *New concepts for molecular magnets*, Ann. Phys. **8**, 191 (1999).
- [40] J. S. Miller, *Organic Magnets – A History*, Adv. Mater. **14**, 1105 (2002).
- [41] R. Sessoli und D. Gatteschi, *Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials*, Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 268 (2003).
- [42] D. Gatteschi und R. Sessoli, *Molecular nanomagnets: the first 10 years*, J. Magn. Magn. Mater. **272-274**, 1030 (2004).
- [43] N. Madhu, J.-K. Tang, I. J. Hewitt, R. Clérac, W. Wernsdorfer, J. van Slageren, C. E. Anson und A. K. Powell, *What makes a single molecule magnet?*, Polyhedron **24**, 2864 (2005).

- [44] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello und A. Cornia, *Electron Transport through Single Mn₁₂ Molecular Magnets*, Phys. Rev. B **96**, 206801 (2006).
- [45] A. K. Boudalis, Y. Sanakis, J. M. Clemente-Juan, A. Mari und J.-P. Tuchagues, *A Diferrous Single-Molecule Magnet*, Eur. J. Inorg. Chem., 2409 (2007).
- [46] L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka und R. Clérac, *One-Dimensional Supramolecular Organization Single-Molecule Magnets*, J. Am. Chem. Soc. **129**, 5045 (2007).
- [47] T. Glaser, *Schaltbarkeit von Spin-Crossover-Materialien in metallo-organischen Netzwerken durch eine reversible Ligandensubstitution im Kristall*, Angew. Chem. **115**, 5846 (2003).
- [48] M. N. Leuenberger und D. Loss, *Quantum computing in molecular magnets*, Nature **410**, 789 (2001).
- [49] M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, A. Candini, M. Evangelisti, V. Corradini, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, F. Tuna, G. Timco und R. E. P. Winpenny, *Single molecule magnets for quantum computation*, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 2999 (2007).
- [50] M. Mannini, D. Gatteschi, R. Sessoli, L. Zobbi, A. Cornia, Ch. Cartier dit Moulin, P. Sainctavit und J.-P. Kappler, *Single molecule magnets – building blocks for the future?*, Bessy Highlights, 14 (2005).
- [51] T. Wagner, A. Bannani, C. Bobisch, H. Karacuban, M. Stöhr, M. Gabriel und R. Möller, *Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride crystallites on noble metal surfaces*, Organic Electronics **5**, 35 (2004).
- [52] C. Bobisch, T. Wagner, A. Bannani und R. Möeller, *Ordered binary monolayer of two organic molecules: Copper-phthalocyanine and 3,4,9,10-perylene-tetra-carboxylic-dianhydride on Cu(111)*, J. Chem. Phys. **119**, 9804 (2003).
- [53] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, T. Wagner, R. Möller und R. Hoffmann, *Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001)*, Phys. Rev. B **71**, 121 (2005).
- [54] T. Kunstmann, A. Schlarb, M. Fendrich, D. Paulkowski, T. Wagner und R. Möller, *Combined normal and torsional mode in frequency-modulation atomic force microscopy for lateral dissipation measurement*, Appl. Phys. Lett. **88**, 153112 (2006).
- [55] T. Roll, T. Kunstmann, M. Fendrich, R. Möller und M. Schleberger, *Temperature dependence of the energy dissipation in dynamic force microscopy*, Nanotechnology **19**, 045703 (5pp) (2008).
- [56] F. Schreiber, *Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer*, phys. stat. sol. (a) **201**, 1037 (2004).

-
- [57] L. Nony, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, E. Gnecco, A. Baratoff, E. Meyer, T. Eguchi, A. Gourdon und C. Joachim, *Cu-TBPP and PTCDA molecules on insulating surfaces studied by ultra-high-vacuum non-contact AFM*, Nanotechnology **15**, S91 (2004).
- [58] F.-J. M. zu Heringdorf, M. C. Reuter und R. M. Tromp, *Growth dynamics of pentacene thin films*, Nature **412**, 517 (2001).
- [59] J. R. Pfister, *Streuung von Fulleren-Ionen an Graphitoberflächen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 1999.
- [60] S. A. Burke, J. M. Mativetsky, R. Hoffmann und P. Grütter, *Nucleation and Submonolayer Growth of C₆₀ on KBr*, Phys. Rev. Lett. **94**, 096102 (2005).
- [61] S. A. Burke, J. M. Mativetsky, S. Fostner und P. Grütter, *C₆₀ on alkali halides: Epitaxy and morphology studied by noncontact AFM*, Phys. Rev. B **76**, 035419 (2007).
- [62] Y. Maeda, T. Matsumoto und T. Kawai, *Photoexcited carrier effect on scanning tunneling microscopy of zinc-phthalocyanine and coronene molecules on Si(100) 2 × 1 surfaces*, Surf. Sci. **384**, L896 (1997).
- [63] K. Walzer, *Raster-Tunnel-Mikroskopie und -Spektroskopie an organischen Adsorbatsystemen*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz, 2000.
- [64] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl und M. Hietschold, *STM and STS of coronene on HOPG(0001) in UHV – adsorption of the smallest possible graphite flakes on graphite*, Anal. Bioanal. Chem. **374**, 685 (2002).
- [65] L. A. Zotti, G. Teobaldi, W. A. Hofer, W. Auwärter, A. Weber-Bargioni und J. V. Barth, *Ab-initio calculations and STM observations on tetrapyrrolyl and Fe(II)-tetrapyrrolyl-porphyrin molecules on Ag(111)*, Surf. Sci. **601**, 2409 (2007).
- [66] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, P. Eckhold, W. Kuch, K. Baberschke, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer und O. Eriksson, *Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules*, Nat. Mat. **6**, 516 (2007).
- [67] L. Grill, I. Stass, K.-H. Rieder und F. Moresco, *Preparation of self-ordered molecular layers by pulse injection*, Surf. Sci. **600**, L143 (2006).
- [68] T. Zambelli, P. Jiang, J. Lagoute, S. E. Grillo, S. Gauthier, A. Gourdon und C. Joachim, *Deformation of a 3.7-nm long molecular wire at a metallic step edge*, Phys. Rev. B **66**, 075410 (2002).
- [69] R. J. Beuhler, E. Flanigan, L. J. Greene und L. Friedman, *Proton Transfer Mass Spectrometry of Peptides. A Rapid Heating Technique for Underivatized Peptides Containing Arginine*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3990 (1974).
- [70] T. Zambelli, Y. Boutayeb, F. Gayral, J. Lagoute, N. K. Girdhar, A. Gourdon, S. Gauthier, M.-J. Blanco, J.-C. Chambron, V. Heitz und J.-P. Sauvage, *Deposition of Large*

- Organic Molecules in Ultra High Vacuum: A Comparison between Thermal Sublimation and Pulse Injection*, Int. J. Nanoscience **3**, 331 (2004).
- [71] P. M. Albrecht und J. W. Lyding, *Ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscopy and spectroscopy of single-walled carbon nanotubes on hydrogen-passivated Si(100) surfaces*, Appl. Phys. Lett. **83**, 5029 (2003).
- [72] S. Clair, C. Rabot, Y. Kim und M. Kawai, *Adsorption mechanism of aligned single wall carbon nanotubes at well defined metal surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. B **25**, 1143 (2007).
- [73] K. B. Blodgett, *Monomolecular Films of Fatty Acids on Glass*, J. Am. Chem. Soc. **56**, 495 (1934).
- [74] K. B. Blodgett, *Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface*, J. Am. Chem. Soc. **57**, 1007 (1935).
- [75] K. B. Blodgett und I. Langmuir, *Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties*, Phys. Rev. **51**, 964 (1937).
- [76] M. Clemente-León, H. Soyer, E. Coronado, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García und P. Delhaès, *Langmuir-Blodgett-Filme von Einzelmolekül-Nanomagneten*, Angew. Chem. **110**, 3053 (1998).
- [77] J. Gómez-Segura, I. Díez-Pérez, N. Ishikawa, M. Nakano, J. Veciana und D. Ruiz-Molina, *2-D Self-assembly of the bis(phthalocyaninato)terbium(III) single-molecule magnet studied by scanning tunnelling microscopy*, Chem. Commun., 2866 (2006).
- [78] M. Cavallini, M. Facchini, C. Albonetti und F. Biscarini, *Single molecule magnets: from thin films to nano-patterns*, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 784 (2008).
- [79] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. D. Pennino, V. D. Renzi, L. Gurevich und H. S. J. V. der Zant, *Direct Observation of Single-Molecule Magnets Organized on Gold Surfaces*, Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1645 (2003).
- [80] U. del Pennino, V. D. Renzi, R. Biagi, V. Corradini, L. Zobbi, A. Cornia, D. Gatteschi, F. Bondino, E. Magnano, M. Zangrando, M. Zacchigna, A. Lichtenstein und D. Boukhvalov, *Valence band resonant photoemission of Mn₁₂ single molecules grafted on Au(111) surface*, Surf. Sci. **600**, 4185 (2006).
- [81] L. Zobbi, M. Mannini, M. Pacchioni, G. Chastanet, D. Bonacchi, C. Zanardi, R. Biagi, U. D. Pennino, D. Gatteschi, A. Cornia und R. Sessoli, *Isolated single-molecule magnets on native gold*, Chem. Commun., 1640 (2005).
- [82] F. Pineider, M. Mannini, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Barreca, L. Armelao, A. Cornia, E. Tondello und D. Gatteschi, *Solvent Effects on the Adsorption and Self-Organization of Mn₁₂ on Au(111)*, Langmuir **23**, 11836 (2007).

- [83] S. Phark, Z. G. Khim, B. J. Kim, B. J. Suh, S. Yoon, J. Kim, J. M. Lim und Y. Do, *Atomic Force Microscopy Study of $Mn_{12}O_{12}(O_2CC_4H_3S)_{16}(H_2O)_4$ Single-Molecule Magnet Adsorbed on Au Surface*, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 8273 (2004).
- [84] B. J. Kim, B. J. Suh, S. Yoon, S. H. Phark, Z. G. Khim, J. Kim, J. M. Lim und Y. Do, *Magnetic Properties of a $Mn_{12}O_{12}(O_2CC_4H_3S)_{16}(H_2O)_4$ Single-Molecule Magnet*, J. Kor. Phys. Soc. **45**, 1593 (2004).
- [85] S. H. Phark, Z. G. Khim, J. M. Lim, J. Kim und S. Yoon, *Study on the films of a single-molecule magnet Mn_{12} modified by the selective insertion of a sulfur-terminated ligand*, J. Magn. Magn. Mater. **310**, e483 (2007).
- [86] S. Voss, M. Fonin, U. Rüdiger, M. Burgert, U. Groth und Y. S. Dedkov, *Electronic structure of Mn_{12} derivatives on the clean and functionalized Au surface*, Phys. Rev. B **75**, 045102 (2007).
- [87] J. S. Steckel, N. S. Persky, C. R. Martinez, C. L. Barnes, E. A. Fry, J. Kulkarni, J. D. Burgess, R. B. Pacheco und S. L. Stoll, *Monolayer and Multilayer Films of $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}]$* , Nanoletters **4**, 399 (2004).
- [88] A. N. Abdi, J. P. Bucher, P. Rabu, O. Toulemonde, M. Drillon und P. Gerbier, *Magnetic properties of bulk Mn_{12} Pivalates₁₆ single molecule magnets and their self assembly on functionalized gold surface*, J. Appl. Phys. **95**, 7345 (2004).
- [89] A. Naitabdi, J.-P. Bucher, P. Gerbier, P. Rabu und M. Drillon, *Self-Assembly and Magnetism of Mn_{12} Nanomagnets on Native and Functionalized Gold Surfaces*, Adv. Mater. **17**, 1612 (2005).
- [90] G. G. Condorelli, A. Motta, I. L. F. F. Giannazzo, V. R. A. Caneschi und D. Gatteschi, *Anchoring Molecular Magnets on the Si(100) Surface*, Angew. Chem. Int. Ed. **43**, 4081 (2004).
- [91] G. G. Condorelli, A. Motta, M. Favazza, P. Nativo, I. L. Fragalà und D. Gatteschi, *Density Control of Dodecamanganese Clusters Anchored on Silicon(100)*, Chem. Eur. J. **12**, 3558 (2006).
- [92] B. Fleury, L. Catala, V. Huc, C. David, W. Z. Zhong, P. Jegou, L. Baraton, S. Palacin, P.-A. Albouy und T. Mallah, *A new approach to grafting a monolayer of oriented Mn_{12} nanomagnets on silicon*, Chem. Commun., 2020 (2005).
- [93] E. Coronado, A. Forment-Aliaga, F. M. Romero, V. Corradini, R. Biagi, V. D. Renzi, A. Gambardella und U. del Pennino, *Isolated Mn_{12} Single-Molecule Magnets Grafted on Gold Surfaces via Electrostatic Interactions*, Inorg. Chem. **44**, 7693 (2005).
- [94] Z. Salman, K. H. Chow, R. I. Miller, A. Morello, T. J. Parolin, M. D. Hossain, T. A. Keeler, C. D. P. Levy, W. A. MacFarlane, G. D. Morris, H. Saadaoui, D. Wang, R. Sessoli, G. G. Condorelli und R. F. Kiefl, *Local Magnetic Properties of a Monolayer of Mn_{12} Single Molecule Magnets*, Nanoletters **7**, 1551 (2007).

- [95] D. M. Seo, V. Meenakshi, W. Teizer, H. Zhao und K. R. Dunbar, *Enhanced Magnetic Anisotropy of Mn₁₂-acetate*, J. Magn. Magn. Mater. **301**, 31 (2006).
- [96] V. Meenakshi, W. Teizer, D. G. Naugle, H. Zhao und K. R. Dunbar, *Films of Mn₁₂-acetate by pulsed laser evaporation*, Solid State Commun. **132**, 471 (2004).
- [97] J. Means, V. Meenakshi, R. V. A. Srivastava, W. Teizer, A. A. Kolomenskii, H. A. Schuessler, H. Zhao und K. R. Dunbar, *Films of Mn₁₂-acetate deposited by low-energy laser ablation*, J. Magn. Magn. Mater. **284**, 215 (2004).
- [98] M. Cavallini, F. Biscarini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz und J. Veciana, *Multiple Length Scale Patterning of Single-Molecule Magnets*, Nanoletters **3**, 1527 (2003).
- [99] D. Ruiz-Molina, M. Mas-Torrent, J. Gómez, A. I. Balana, N. Domingo, J. Tejada, M. T. Martínez, C. Rovira und J. Veciana, *Isolated Single-Molecule Magnets on the Surface of a Polymeric Thin Film*, Adv. Mater. **15**, 42 (2003).
- [100] A. Kumar und G. M. Whitesides, *Patterned Condensation Figures as Optical Diffraction Gratings*, Science **263**, 60 (1994).
- [101] M. Mannini, D. Bonacchi, L. Zobbi, F. M. Piras, E. A. Speets, A. Caneschi, A. Cornia, A. Magnani, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, R. Sessoli und D. Gatteschi, *Advances in Single-Molecule Magnet Surface Patterning through Microcontact Printing*, Nanoletters **5**, 1435 (2005).
- [102] M. Görlich, *Rasterkraftmikroskopie an weichen Materialien*, Dissertation, Universität Osnabrück, 2003.
- [103] K. Kim, D. M. Seo, J. Means, V. Meenakshi, W. Teizer, H. Zhao und K. R. Dunbar, *Mn₁₂-acetate film pattern generated by photolithography methods*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3872 (2004).
- [104] R. V. Martínez, F. García, R. García, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Romero und S. Tatay, *Nanoscale Deposition of Single-Molecule Magnets onto SiO₂ Patterns*, Adv. Mater. **19**, 291 (2007).
- [105] C.-C. Chang, K. W. Sun, S.-F. Lee und L.-S. Kan, *Self-assembled molecular magnets on patterned silicon substrates: Bridging bio-molecules with nanoelectronics*, Biomaterials **28**, 1941 (2007).
- [106] H. Tanaka und T. Kawai, *Scanning tunneling microscopy imaging and manipulation of DNA oligomer adsorbed on Cu(111) surfaces by a pulse injection method*, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 602 (1997).
- [107] H. Tanaka, C. Hamai, T. Kanno und T. Kawai, *High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of DNA molecules on Cu(111) surfaces*, Surf. Sci. **432**, L611 (1999).

-
- [108] C. Hamai, H. Tanaka und T. Kawai, *Surface structure characterization of DNA oligomer on Cu(111) surface using low temperature scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1313 (1999).
- [109] T. Kanno, H. Tanaka, T. Nakamura, H. Tabata und T. Kawai, *Real Space Observation of Double-Helix DNA Structure Using a Low Temperature Scanning Tunneling Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L606 (1999).
- [110] Y. Maeda, T. Matsumoto, H. Tanaka und T. Kawai, *Imaging of the DNA (deoxyribonucleic acid) Double Helix Structure by Noncontact Atomic Force Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L1211 (1999).
- [111] T. Kanno, H. Tanaka, T. Nakamura, H. Tabata und T. Kawai, *Does the Macrostructure of Deoxyribonucleic Acid Molecules Adsorbed on Substrates by the Pulse Injection Method Reflect That in Solution?*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 581 (2000).
- [112] T. Kanno, H. Tanaka, N. Miyoshi, M. Fukuda und T. Kawai, *Base Sequence Dependence of Deoxyribonucleic Acid Studied by Scanning Tunneling Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 1892 (2000).
- [113] Y. Nakayama, H. Tanaka und T. Kawai, *Molecular Surgery of Plasmid Deoxyribonucleic Acid Using Scanning Tunneling Microscopy with a Double-Helix Periodicity*, Jpn. J. Appl. Phys. **39**, L825 (2000).
- [114] K. Sugiura, H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai und Y. Sakata, *A Mandala-Patterned Bandanna-Shaped Porphyrin Oligomer, $C_{1244}H_{1350}N_{84}Ni_{20}O_{88}$, Having a Unique Size and Geometry*, Chem. Lett., 1193 (1999).
- [115] T. Shimada, H. Nakatani, K. Ueno, A. Koma, Y. Kuninobu, M. Sawamura und E. Nakamura, *Epitaxial growth and electronic structure of a C_{60} derivative prepared by using a solution spray technique*, J. Appl. Phys. **90**, 209 (2001).
- [116] H. Kasai, H. Tanaka, S. Okada, H. Oikawa, T. Kawai und H. Nakanishi, *STM Observation of Single Molecular Chains of π -Conjugated Polymers*, Chem. Lett., 696 (2002).
- [117] Y. Terada, B.-K. Choi, S. Heike, M. Fujimori und T. Hashizume, *Placing Conducting Polymers onto a H-Terminated Si(100) Surface via a Pulse Valve*, Nanoletters **3**, 527 (2003).
- [118] Y. Terada, B.-K. Choi, S. Heike, M. Fujimori und T. Hashizume, *Injection of molecules onto hydrogen-terminated Si(100) surfaces via a pulse valve*, J. Appl. Phys. **93**, 10014 (2003).
- [119] Y. Terada, B.-K. Choi, S. Heike, M. Fujimori und T. Hashizume, *Pulse Injection of Conducting Polymers onto H-terminated Si(100) Surfaces*, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **2**, 28 (2004).

- [120] Y. Terada, B.-K. Choi, S. Heike, M. Fujimori und T. Hashizume, *Pulse Injection of Carbon Nanotubes onto a H-terminated Si(100) Surface*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4739 (2003).
- [121] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly und J. M. Tour, *Directional Control in Thermally Driven Single-Molecule Nanocars*, Nanoletters **11**, 2330 (2005).
- [122] R. Bernard, V. Huc, P. Reiss, F. Chandezon, P. Jegou, S. Palacin, G. Dujardin und G. Comtet, *Ultrahigh vacuum deposition of CdSe nanocrystals on surfaces by pulse injection*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 7565 (2004).
- [123] R. Bernard, G. Comtet, G. Dujardin, V. Huc und J. Mayne, *Imaging and spectroscopy of individual CdSe nanocrystals on atomically resolved surfaces*, Appl. Phys. Lett. **87**, 053114 (2005).
- [124] R. Bernard, G. Comtet, G. Dujardin, A. J. Mayne, V. Huc und H. Tang, *Molecular ligands guide individual nanocrystals to a soft-landing alignment on surfaces*, Phys. Rev. B **75**, 045420 (2007).
- [125] N. Niermann, T. H. Degefa, L. Walder, V. Zielke, H.-J. Steinhoff, J. Onsgaard und S. Speller, *Galvinoxyl monolayers on Au(111) studied by STM, EPR, and cyclic voltammetry*, Phys. Rev. B **74**, 235424 (2006).
- [126] R. Moroni, R. Buzio, A. Chincarini, U. Valbusa, F. B. de Mongeot, L. Bogani, A. Caneschi, R. Sessoli, L. Cavigli und M. Gurioli, *Optically addressable single molecule magnet behaviour of vacuum-sprayed ultrathin films*, J. Mater. Chem. **18**, 109 (2008).
- [127] G. M. Coppinger, *A stable phenoxy radical inert to oxygen*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 501 (1957).
- [128] P. D. Bartlett und T. Funahashi, *Galvinoxyl (2,6-Di-tert-butyl- α -(3,5-di-tert-butyl-4-oxo-2,5-cyclohexadiene-1-ylidene)-p-tolyloxy) as a Scavenger of Shorter-lived Free Radicals*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2596 (1962).
- [129] M. A. Carroll, J. Nairne, G. Smith und D. A. Widdowson, *Radical scavengers: A practical solution to the reproducibility issue in the fluoridation of diaryliodonium salts*, J. Fluorine Chem. **128**, 127 (2007).
- [130] K. Mukai, *Anomalous Magnetic Properties of Stable Crystalline Phenoxy Radicals*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 40 (1969).
- [131] D. E. Williams, *The structure of galvinoxyl, a stable phenoxy radical*, Mol. Phys. **16**, 145 (1969).
- [132] I. Novak und B. Kovac, *Electronic structure of galvinoxyl radical*, Chem. Phys. Lett. **413**, 351 (2005).
- [133] M. Kinoshita, *Ferromagnetism of Organic Radical Crystals*, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5718 (1994).

- [134] *3D-Modell von Galvinoxyl*, www.chemexper.com, 14.09.2006.
- [135] L. Y. Chiang, R. B. Upasani, S. Sheu, D. P. Goshorn und C. H. Lee, *Low-temperature Ferromagnetic Intermolecular Interactions between Galvinoxyl Radicals in Submicro-crystalline Solids*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 959 (1992).
- [136] F. Dietz, N. Tyutyulkov und M. Baumgarten, *Nature of the Magnetic Interaction in Organic Radical Crystals. 3. Galvinoxyl Radicals in 1-D Crystals*, J. Phys. Chem. B **102**, 3912 (1998).
- [137] S. J. Blundell und F. L. Pratt, *Organic and molecular magnets*, J. Phys.: Condens. Matter **16**, R771 (2004).
- [138] K. Awaga, T. Sugano, M. Kinoshita, T. Matsuo und H. Suga, *Thermodynamic properties of the mixed crystals of galvinoxyl radical and its precursory closed shell compound: The large entropy cooperating with the spin system*, J. Chem. Phys. **87**, 3062 (1987).
- [139] S. J. Luo und K. L. Yao, *Ab initio studies of ferromagnetic properties of galvinoxyl*, J. Magn. Magn. Mater. **253**, 11 (2003).
- [140] A. Müller, S. Sarkar, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Sarkar, P. Kögerler, B. Hauptfleisch, A. X. Trautwein und V. Schünemann, *Archimedean Synthesis and Magic Numbers: "Sizing" Giant Molybdenum-Oxide-Based Molecular Spheres of the Keplerate Type*, Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 3238 (1999).
- [141] J. Lago, E. Micotti, M. Corti, A. Lascialfari, A. Bianchi, S. Carretta, P. Santini, D. Prociassi, S. H. Baek, P. Kögerler, C. Baines und A. Amato, *Low-energy spin dynamics in the giant keplerate molecule $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$: A muon spin relaxation and 1H NMR investigation*, Phys. Rev. B **76**, 064432 (2007).
- [142] A. S. Mischenko, A. S. Chernyshov und A. K. Zvezdin, *Giant Keplerate molecule Fe_{30} - the first octopole magnet*, Europhys. Lett. **65**, 116 (2004).
- [143] A. Müller, E. Krickemeyer, S. K. Das, P. Kögerler, S. Sarkar, H. Bögge, M. Schmidtman und S. Sarkar, *Linking Icosahedral, Strong Molecular Magnets $\{Mo_{72}^{VI}Fe_{30}^{II}\}$ to Layers—A Solid State Reaction at Room Temperature*, Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 1612 (2000).
- [144] A. Müller, S. K. Das, E. Krickemeyer, P. Kögerler, H. Bögge und M. Schmidtman, *Cross-linking nanostructured spherical capsules as building units by crystal engineering: related chemistry*, Solid State Sci. **2**, 847 (2000).
- [145] A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. Canfield, S. Bud'ko und N. Harrison, *Classical and Quantum Magnetism in Giant Keplerate Magnetic Molecules*, Chem. Phys. Chem. **2**, 517 (2001).
- [146] M. Axenovich und M. Luban, *Exact ground state properties of the classical Heisenberg model for giant magnetic molecules*, Phys. Rev. B **63**, 100407 (2001).

- [147] J. K. Jung, D. Procissi, R. Vincent, B. J. Suh, F. Borsa, P. Kögerler, C. Schröder und M. Luban, *Proton NMR in the giant paramagnetic molecule $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$* , J. Appl. Phys. **91**, 7388 (2002).
- [148] J. Schnack, M. Luban und R. Modler, *Quantum rotational band model for the Heisenberg molecular magnet $\{Mo_{72}Fe_{30}\}$* , Europhys. Lett. **56**, 863 (2001).
- [149] J. Schnack und M. Luban, *Rotational modes in molecular magnets with antiferromagnetic Heisenberg exchange*, Phys. Rev. B **63**, 014418 (2000).
- [150] M. Exler und J. Schnack, *Evaluation of the low-lying energy spectrum of magnetic Keplerate molecules using the density-matrix renormalization group technique*, Phys. Rev. B **67**, 094440 (2003).
- [151] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, 1999.
- [152] R. Lüthi, E. Meyer, M. Bammerlin, L. Howald, H. Haefke, T. Lehmann, C. Loppacher, H.-J. Güntherodt, T. Gyalog und H. Thomas, *Friction on the atomic scale: An ultrahigh vacuum atomic force microscopy study on ionic crystals*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 1280 (1996).
- [153] J. Vogt und H. Weiss, *The structure of KBr(100) and LiF(100) single crystal surfaces: a tensor low energy electron diffraction analysis*, Surf. Sci. **501**, 203 (2002).
- [154] R. W. Carpick, Q. Dai, D. F. Ogletree und M. Salmeron, *Friction force microscopy investigations of potassium halide surfaces in ultrahigh vacuum: structure, friction and surface modification*, Tribology Letters **5**, 91 (1998).
- [155] F. J. Giessibl, *Theory for an electrostatic imaging mechanism allowing atomic resolution of ionic crystals by atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **45**, 13 815 (1992).
- [156] F. J. Giessibl und G. Binnig, *Investigation of the (001) cleavage plane of potassium bromide with an atomic force microscope at 4.2 K in ultra-high vacuum*, Ultramicroscopy **42-44**, 281 (1992).
- [157] R. Bennewitz, S. Schär, V. Barwich, O. Pfeiffer, E. Meyer, F. Krok, B. Such, J. Kolodziej und M. Szymonski, *Atomic-resolution images of radiation damage in KBr*, Surf. Sci. **474**, L197 (2001).
- [158] R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Schär, V. Barwich, E. Meyer und L. N. Kantorovich, *Atomic corrugation in nc-AFM of alkali halides*, Appl. Surf. Sci. **188**, 232 (2002).
- [159] A. Socoliuc, E. Gnecco, R. Bennewitz und E. Meyer, *Ripple formation induced in localized abrasion*, Phys. Rev. B **68**, 115416 (2003).
- [160] T. Filleter, S. Maier und R. Bennewitz, *Atomic-scale yield and dislocation nucleation in KBr*, Phys. Rev. B **73**, 155433 (2006).
- [161] F. Golek, P. Mazur, Z. Ryszka und S. Zuber, *Morphology of alkali halide thin films studied by AFM*, Surf. Sci. **600**, 1689 (2006).

- [162] E. Gnecco, R. Bennewitz und E. Meyer, *Abrasive Wear on the Atomic Scale*, Phys. Rev. Lett. **88**, 215501 (2002).
- [163] R. Hoffmann, M. A. Lantz, H. J. Hug, P. J. A. van Schendel, P. Kappenberger, S. Martin, A. Baratoff und H.-J. Güntherodt, *Atomic resolution imaging and force versus distance measurements on KBr (001) using low temperature scanning force microscopy*, Appl. Surf. Sci. **188**, 238 (2002).
- [164] M. A. V. de la Cerda, J. Abad, A. Madgavkar, D. Martrou und S. Gauthier, *Step-induced tip polarity reversal investigated by dynamic force microscopy on KBr(001)*, Nanotechnology **19**, 045503 (7pp) (2008).
- [165] A. I. Livshits, A. L. Shluger, A. L. Rohl und A. S. Foster, *Model of noncontact scanning force microscopy on ionic surfaces*, Phys. Rev. B **59**, 2436 (1999).
- [166] G. Friedbacher, T. Prohaska und M. Grasserbauer, *Surface Analysis with Atomic Force Microscopy through Measurement in Air and Under Liquids*, Mikrochim. Acta **113**, 179 (1994).
- [167] R. Hoffmann, L. N. Kantorovich, A. Baratoff, H. J. Hug und H.-J. Güntherodt, *Sublattice Identification in Scanning Force Microscopy on Alkali Halide Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **92**, 146103 (2004).
- [168] O. H. Pakarinen, C. Barth, A. S. Foster, R. M. Nieminen und C. R. Henry, *High-resolution scanning force microscopy of gold nanoclusters on the KBr (001) surface*, Phys. Rev. B **73**, 235428 (2006).
- [169] R. Bennewitz, S. Schär, E. Gnecco, O. Pfeiffer, M. Bammerlin und E. Meyer, *Atomic structure of alkali halide surfaces*, Appl. Phys. A **78**, 837 (2004).
- [170] A. L. Shluger, L. N. Kantorovich, A. I. Livshits und M. J. Gillan, *Ionic and electronic processes at ionic surfaces induced by atomic-force-microscope tips*, Phys. Rev. B **56**, 15 332 (1997).
- [171] M. Szymonski, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski, A. Poradzisz, N. H. Tolk und J. Fine, *New Mechanism for Electron-Stimulated Desorption of Nonthermal Halogen Atoms from Alkali-Halide Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **67**, 1906 (1991).
- [172] Z. Postawa, J. Kolodziej, G. Baran, P. Czuba, P. Piatkowski, M. Szymonski, I. Plavina und A. Popov, *ESD of nonthermal halogen atoms from In-doped (001) KBr*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **100**, 228 (1995).
- [173] J. J. Kolodziej und M. Szymonski, *Hot-carrier transport processes in stimulated desorption of alkali halides*, Phys. Rev. B **58**, 13 204 (1998).
- [174] B. Such, P. Czuba, P. Piatkowski und M. Szymonski, *AFM studies of electron-stimulated desorption process of KBr(001) surface*, Surf. Sci. **451**, 203 (2000).

- [175] B. Such, J. Kolodziej, P. Czuba, P. Piatkowski, P. Struski, F. Krok und M. Szymonski, *Surface Topography Dependent Desorption of Alkali Halides*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2621 (2000).
- [176] J. J. Kolodziej, B. Such, P. Czuba, F. Krok, P. Piatkowski, P. Struski, M. Szymonski, R. Bennewitz, S. Schär und E. Meyer, *Frenkel defect interactions at surfaces of irradiated alkali halides studied by non-contact atomic-force microscopy*, Surf. Sci. **482-485**, 903 (2001).
- [177] M. Szymonski, J. Kolodziej, B. Such, P. Piatkowski, P. Struski, P. Czuba und F. Krok, *Nano-scale modification of ionic surfaces induced by electronic transitions*, Prog. Surf. Sci. **67**, 123 (2001).
- [178] J. M. Mativetsky, Y. Miyahara, S. Fostner, S. A. Burke und P. Grutter, *Use of an electron-beam evaporator for the creation of nanostructured pits in an insulating surface*, Appl. Phys. Lett. **88**, 233121 (2006).
- [179] N. B. Hannay, W. Kaiser und C. D. Thurmond, *The Solid State*, Annu. Rev. Phys. Chem. **11**, 407 (1960).
- [180] S. Govinda, *Radiation-induced coloration in KBr crystals subjected to AC electric fields*, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, L374 (1974).
- [181] A. L. Shluger und K. Tanimura, *Laser-induced reactions in crystals: Femtosecond pump-probe spectroscopy and ab initio calculations of self-trapped excitons and holes in KBr*, Phys. Rev. B **61**, 5392 (2000).
- [182] A. G. Joly, W. P. Hess, K. M. Beck und J. T. Dickinson, *Femtosecond time-resolved photo-stimulated desorption from ionic crystals*, Appl. Surf. Sci. **186**, 339 (2002).
- [183] F. Krok, J. J. Kolodziej, B. Such, P. Czuba, P. Piatkowski, P. Struski und M. Szymonski, *Desorption and surface topography changes induced by He⁺ ion bombardment of alkali halides*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **226**, 601 (2004).
- [184] R. Heller, S. Facsko, R. A. Wilhelm und W. Möller, *Defect Mediated Desorption of the KBr(001) Surface Induced by Single Highly Charged Ion Impact*, Phys. Rev. Lett. **101**, 096102 (2008).
- [185] R. T. Williams, K. S. Song, W. L. Faust und C. H. Leung, *Off-center self-trapped excitons and creation of lattice defects in alkali halide crystals*, Phys. Rev. B **33**, 7232 (1986).
- [186] L. Nony, E. Gnecco, A. Baratoff, A. Alkauskas, R. Bennewitz, O. Pfeiffer, S. Maier, A. Wetzels, E. Meyer und C. Gerber, *Observation of Individual Molecules Trapped on a Nanostructured Insulator*, Nanoletters **4**, 2185 (2004).
- [187] D. Schlettwein, H. Tada und S. Mashiko, *Substrate-Induced Order and Multilayer Epitaxial Growth of Substituted Phthalocyanine Thin Films*, Langmuir **16**, 2872 (2000).

-
- [188] T. Kambayashi, M. Ofuji, S. Uno, H. Hoshi, H. Takezoe und K. Ishikawa, *Hetero-epitaxial Structure of F_{16} VOPc/VOPc Fabricated on a KBr Substrate*, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L879 (2005).
- [189] O. Pfeiffer, E. Gnecco, L. Zimmerli, S. Maier, E. Meyer, L. Nony, R. Bennewitz, F. Diederich, H. Fang und D. Bonifazi, *Force microscopy on insulators: Imaging of organic molecules*, Journal of Physics: Conference Series **19**, 166 (2005).
- [190] M. Fendrich, T. Kunstmann, D. Paulkowski und R. Möller, *Molecular resolution in dynamic force microscopy: topography and dissipation for weakly interacting systems*, Nanotechnology **18**, 084004 (5pp) (2007).
- [191] M. Fendrich und T. Kunstmann, *Organic molecular nanowires: N,N' -dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001)*, Appl. Phys. Lett. **91**, 023101 (2007).
- [192] J. M. Mativetsky, S. A. Burke, S. Fostner und P. Grutter, *Templated growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride molecules on a nanostructured insulator*, Nanotechnology **18**, 105303 (6pp) (2007).
- [193] J. M. Mativetsky, S. A. Burke, S. Fostner und P. Grutter, *Nanoscale Pits as Templates for Building a Molecular Device*, Small **3**, 818 (2007).
- [194] G. Jordan und W. Rammensee, *Growth and dissolution on the $\text{CaF}_2(111)$ surface observed by scanning force microscopy*, Surf. Sci. **371**, 371 (1997).
- [195] J. B. Engelhardt, H. Dabringhaus und K. Wandelt, *Atomic force microscopy study of the $\text{CaF}_2(111)$ surface: from cleavage via island to evaporation topographies*, Surf. Sci. **448**, 187 (2000).
- [196] F. J. Giessibl und M. Reichling, *Investigating Atomic Details of the $\text{CaF}_2(111)$ Surface with a qPlus Sensor*, Nanotechnology **16**, S118 (2005).
- [197] C. Barth, *Atomar aufgelöste Kraftmikroskopie auf ionischen Oberflächen: Fluoride, Calcit und Saphir*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001.
- [198] A. V. Puchina, V. E. Puchin, M. Huisinga, R. Bennewitz und M. Reichling, *Theoretical modelling of steps and surface oxidation on $\text{CaF}_2(111)$* , Surf. Sci. **402-404**, 687 (1998).
- [199] M. Reichling, M. Huisinga, S. Gogoll und C. Barth, *Degradation of the $\text{CaF}_2(111)$ surface by air exposure*, Surf. Sci. **439**, 181 (1999).
- [200] M. Reichling und C. Barth, *Scanning Force Imaging of Atomic Size Defects on the $\text{CaF}_2(111)$ Surface*, Phys. Rev. Lett. **83**, 768 (1999).
- [201] S. Fujii und M. Fujihira, *Imaging Defects on $\text{CaF}_2(111)$ Surface with Frequency Modulation Atomic Force Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 19886 (2006).

- [202] S. Fujii und M. Fujihira, *Atomic contrast on a point defect on $\text{CaF}_2(111)$ imaged by non-contact atomic force microscopy*, Nanotechnology **18**, 084011 (2007).
- [203] M. Reichling, R. M. Wilson, R. Bennewitz, R. T. Williams, S. Gogoll, E. Stenzel und E. Matthias, *Surface colloid evolution during low-energy electron irradiation of $\text{CaF}_2(111)$* , Surf. Sci. **366**, 531 (1996).
- [204] R. Bennewitz, M. Reichling und E. Matthias, *Force microscopy of cleaved and electron-irradiated $\text{CaF}_2(111)$ surfaces in ultra-high vacuum*, Surf. Sci. **387**, 69 (1997).
- [205] M. Reichling, M. Huisinga, D. Ochs und V. Kempter, *Electron- and photon-stimulated metallization and oxidation of the $\text{CaF}_2(111)$ surface*, Surf. Sci. **402-404**, 145 (1998).
- [206] R. Bennewitz, D. Smith und M. Reichling, *Bulk and surface processes in low-energy-electron-induced decomposition of CaF_2* , Phys. Rev. B **59**, 8237 (1999).
- [207] E. Akcöltekin, T. Peters, R. Meyer, A. Duvenbeck, M. Klusmann, I. Monnet, H. Lebius und M. Schleberger, *Creation of multiple nanodots by single ions*, Nat. Nanotechnol. **2**, 290 (2007).
- [208] E. Akcöltekin, S. Akcöltekin, O. Osmani, A. Duvenbeck, H. Lebius und M. Schleberger, *Swift heavy ion irradiation of SrTiO_3 under grazing incidence*, New J. Phys. **10**, 053007 (2008).
- [209] S. Akcöltekin, T. Roll, E. Akcöltekin, M. Klusmann, H. Lebius und M. Schleberger, *Enhanced susceptibility of $\text{CaF}_2(111)$ to adsorption due to ion irradiation*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **267**, 683 (2009).
- [210] K. Miura, T. Yamada, M. Ishikawa und S. Okita, *Apparent contrast of molecularly thin films of water at ionic crystal surfaces*, Appl. Surf. Sci. **140**, 415 (1999).
- [211] Z. Y. Rong und P. Kuiper, *Electronic effects in scanning tunneling microscopy: Moiré pattern on a graphite surface*, Phys. Rev. B **48**, 17427 (1993).
- [212] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov und A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, PNAS **102**, 10451 (2005).
- [213] J. E. Yao und Y. K. Jiao, *Observing the varying scanning tunneling microscopy image of graphite*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 508 (1990).
- [214] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart und C. F. Quate, *Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy*, PNAS **100**, 12539 (2003).
- [215] W. Mizutani, M. Shigeno, Y. Sakakibara, K. Kajimura, M. Ono, S. Tanishima, K. Ohno und N. Toshima, *Scanning tunneling spectroscopy study of adsorbed molecules*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 675 (1990).

-
- [216] T. Uchihashi, T. Okada, Y. Sugawara, K. Yokoyama und S. Morita, *Self-assembled monolayer of adenine base on graphite studied by noncontact atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **60**, 8309 (1999).
- [217] U. Müller, K. Sattler, J. Xhie, N. Venkateswaran und G. Raina, *Scanning tunneling microscopy of single platinum atoms and small platinum clusters on highly oriented pyrolytic graphite*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 829 (1991).
- [218] J. Xhie, K. Sattler, U. Müller, N. Venkateswaran und G. Raina, *Superstructures on graphite near platinum particles*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 833 (1991).
- [219] J. Xhie, K. Sattler, U. Müller, N. Venkateswaran und G. Raina, *Periodic charge-density modulations on graphite near platinum particles*, Phys. Rev. B **43**, 8917 (1991).
- [220] A. Goldoni, A. Baraldi, G. Comelli, F. Esch, R. Larciprete, S. Lizzit und G. Paolucci, *Morphology and magnetic properties of thin film of Rh on highly oriented pyrolytic graphite*, Phys. Rev. B **63**, 035405 (2000).
- [221] S.-I. Park und C. F. Quate, *Tunneling microscopy of graphite in air*, Appl. Phys. Lett. **48**, 112 (1986).
- [222] J. G. Kushmerick, K. F. Kelly, H.-P. Rust, N. J. Halas und P. S. Weiss, *Observations of Anisotropic Electron Scattering on Graphite with a Low-Temperature Scanning Tunneling Microscope*, J. Phys. Chem. B **103**, 1619 (1999).
- [223] H. J. Mamin, E. Ganz, D. W. Abraham, R. E. Thomson und J. Clarke, *Contamination-mediated deformation of graphite by the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **34**, 9015 (1986).
- [224] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart und C. F. Quate, *Local Spectroscopy and Atomic Imaging of Tunneling Current, Forces, and Dissipation on Graphite*, Phys. Rev. Lett. **94**, 056101 (2005).
- [225] D. Tomanék, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz und J. Clarke, *Theory and observation of highly asymmetric structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite*, Phys. Rev. B **35**, 7790 (1987).
- [226] D. Tomanék und S. G. Louie, *First-principle calculations of highly asymmetric structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite*, Phys. Rev. B **37**, 8327 (1988).
- [227] G. Binnig, H. Fuchs, C. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll und E. Tosatti, *Energy-Dependent State-Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy*, Europhys. Lett. **1**, 31 (1986).
- [228] E. Ganz, K. Sattler und J. Clarke, *Scanning Tunneling Microscopy of the Local Atomic Structure of Two-Dimensional Gold and Silver Islands on Graphite*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1856 (1988).

- [229] H. A. Mizes, S. il Park und W. Harrison, *Multiple-tip interpretation of anomalous scanning-tunneling-microscopy images of layered materials*, Phys. Rev. B **30**, 4491 (1987).
- [230] K. Kobayashi und M. Tsukada, *Simulation of scanning tunneling microscope image based on electronic states of surface/tip system*, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 170 (1990).
- [231] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T. R. Albrecht und C. F. Quate, *Atomic Resolution with Atomic Force Microscope.*, Europhys. Lett. **3**, 1281 (1987).
- [232] G. K. Binnig, *Atomic-Force Microscopy*, Phys. Scr. **T19**, 53 (1987).
- [233] C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson und S. Chiang, *Atomic-Scale Friction of a Tungsten Tip on a Graphite Surface*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1942 (1987).
- [234] W. Allers, A. Schwarz, U. D. Schwarz und R. Wiesendanger, *Dynamic scanning force microscopy at low temperatures on a van der Waals surface: graphite (0001)*, Appl. Surf. Sci. **140**, 247 (1999).
- [235] A. Schwarz, U. D. Schwarz, S. Langkat, H. Hölscher, W. Allers und R. Wiesendanger, *Dynamic force microscopy with atomic resolution at low temperatures*, Appl. Surf. Sci. **188**, 245 (2002).
- [236] H. Hölscher, W. Allers, U. D. Schwarz, A. Schwarz und R. Wiesendanger, *Interpretation of “true atomic resolution” images of graphite (0001) in noncontact atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **62**, 6967 (2000).
- [237] J. M. Soler, A. M. Baro, N. García und H. Rohrer, *Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface*, Phys. Rev. Lett. **57**, 444 (1986).
- [238] C. M. Mate, R. Erlandsson, G. M. McClelland und S. Chang, *Direct measurement of forces during scanning tunneling microscope imaging of graphite*, Surf. Sci. **208**, 473 (1989).
- [239] J. B. Pethica, *Comment on “Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface”*, Phys. Rev. Lett. **57**, 3235 (1986).
- [240] S. Morita, S. Tsukada und N. Mikoshiba, *Scanning tunneling microscopy of Kish graphite and highly oriented pyrolytic graphite in air*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 354 (1988).
- [241] W.-T. Pong und C. Durkan, *A review and outlook for an anomaly of scanning tunneling microscopy (STM): superlattices on graphite*, J. Phys. D.: Appl. Phys. **38**, R329 (2005).
- [242] J. Cervenka und C. F. J. Flipse, *The role of defects on the electronic structure of a graphite surface*, Journal of Physics: Conference Series **61**, 190 (2007).

- [243] J. Garbarz, E. Lacaze, G. Faivre, S. Gauthier und M. Schott, *Dislocation networks in graphite: a scanning tunneling microscopy study*, Phil. Mag. A **65**, 853 (1992).
- [244] J. Xhie, K. Sattler, M. Ge und N. Venkateswaran, *Giant and supergiant lattices on graphite*, Phys. Rev. B **47**, 15 835 (1993).
- [245] S. P. Kelty und C. M. Lieber, *Scanning Tunneling Microscopy Investigations of the Electronic Structure of Potassium-Graphite Intercalation Compounds*, J. Phys. Chem. **93**, 5983 (1989).
- [246] H. A. Mizes und J. S. Foster, *Long-Range Electronic Perturbations Caused by Defects Using Scanning Tunneling Microscopy*, Science **244**, 559 (1989).
- [247] K. F. Kelly, D. Sarkar, G. D. Hale, S. J. Oldenburg und N. J. Halas, *Threefold Electron Scattering on Graphite Observed with C₆₀-Adsorbed STM Tips*, Science **273**, 1371 (1996).
- [248] J. R. Hahn und H. Kang, *Vacancy and interstitial defects at graphite surfaces: Scanning tunneling microscopic study of the structure, electronic property, and yield for ion-induced defect creation*, Phys. Rev. B **60**, 6007 (1999).
- [249] T. R. Albrecht, H. A. Mizes, J. Nogami, S. il Park und C. F. Quate, *Observation of tilt boundaries in graphite by scanning tunneling microscopy and associated multiple tip effects*, Appl. Phys. Lett. **52**, 362 (1988).
- [250] Y. J. Chen, I. H. Wilson, J. B. Xu und L. Libin, *An STM and atomic force microscopy study of the effects of 1.8 MeV electron bombardment on the surface of graphite*, J. Mater. Sci. **33**, 4657 (1998).
- [251] P. I. Oden, T. Thundat, L. A. Nagahara, S. M. Lindsay, G. B. Adams und O. F. Sankey, *Superperiodic features observed on graphite under solution with scanning tunneling microscopy*, Surf. Sci. Lett. **254**, L454 (1991).
- [252] J. W. Lyding, J. S. Hubacek, G. Gammie, S. Skala, R. Brockenbrough, J. R. Shapley und M. P. Keyes, *Scanning tunneling microscopy of graphite adsorbed metal species and sliding charge-density wave systems*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 363 (1988).
- [253] J. Osing und I. V. Shvets, *Bulk defects in graphite observed with a scanning tunneling microscope*, Surf. Sci. **417**, 145 (1998).
- [254] M. Kuwabara, D. R. Clarke und D. A. Smith, *Anomalous superperiodicity in scanning tunneling microscope images of graphite*, Appl. Phys. Lett. **56**, 2396 (1990).
- [255] V. Elings und F. Wudl, *Tunneling microscopy on various carbon materials*, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, 412 (1988).
- [256] J. E. Buckley, J. L. Wragg, H. W. White, A. Bruckdorfer und D. L. Worchester, *Large-scale periodic features associated with surface boundaries in scanning tunneling microscope images of graphite*, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 1079 (1991).

- [257] P. L. Silvestrelli, *Adsorption of ethanol on Si(100) from first principles calculations*, Surf. Sci. **552**, 17 (2004).
- [258] A. Stashans, R. Viteri und J. Torres, *Ethanol Adsorption on SrTiO₃ Surfaces*, Int. J. Quantum Chem. **106**, 1715 (2006).
- [259] Y. Kanda, T. Nakamura und K. Higashitani, *AFM studies of interaction forces between surfaces in alcohol–water solutions*, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects **139**, 55 (1998).
- [260] *Ultrapure-Wasser*, http://www.lenntech.com/deutsch/Ultrapure_Wasser.htm, 02.11.2005.
- [261] L. Wang, Y. Song, Z. Li, B. Zhang und E. Wang, *Study of methanol adsorption on mica, graphite and ITO glass by using tapping mode atomic force microscopy*, Appl. Surf. Sci. **1999**, 67 (2002).
- [262] *Deionisiertes und demineralisiertes Wasser*, <http://www.lenntech.com/deutsch/deionisiertes-demineralisiertes%Wasser.htm>, 02.11.2005.
- [263] C. E. Mortimer, *Chemie –Das Basiswissen der Chemie*, 5. völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Georg Thieme Verlag, 1987.
- [264] S. P. Pinho und E. A. Macedo, *Experimental measurement and modelling of KBr solubility in water, methanol, ethanol, and its binary mixed solvents at different temperatures*, J. Chem. Thermodynamics **34**, 337 (2002).
- [265] K. Sangwal, *Etching of Crystals – Theory, Experiment, and Application*, North-Holland Physics Publishing, 1987.
- [266] J. Serna und L. Bru, *Surface Phenomena and Dislocations in Alkali Halides*, Surf. Sci. **12**, 369 (1968).
- [267] A. R. Patel und R. M. Chaudhari, *Thermal Etching of NaF Cleavages*, Jpn. J. Appl. Phys. **8**, 667 (1969).
- [268] M. S. Joshi und M. A. Ittyachen, *Etching of Natrolite Cleavages*, J. Appl. Phys. **40**, 421 (1969).
- [269] K. Sangwal, M. Szurgot, J. Karniewicz und W. Kolasiński, *On the selective etching of KDP crystals*, J. Cryst. Growth **58**, 261 (1982).
- [270] S. Amelinckx, *XXV. The direct observation of dislocation nets in rock salt single crystals*, Philos. Mag. **1**, 269 (1956).
- [271] B. Jeszenszky, *Etch Figures on Sodium Chloride Crystals*, Nature **181**, 559 (1958).
- [272] J. J. Gilman, W. G. Johnston und G. W. Sears, *Dislocation Etch Pit Formation in Lithium Fluoride*, J. Appl. Phys. **29**, 747 (1958).

-
- [273] V. B. Pariiskii, S. V. Lubenets und V. I. Startsev, *Mobility of Dislocations in Potassium Bromide Single Crystals*, Sov. Phys. – Sol. St. **8**, 976 (1966).
- [274] A. R. Patel und R. M. Chaudhari, *Evidence of Screw Dislocations in KCl Single Crystals*, Jpn. J. Appl. Phys. **8**, 677 (1969).
- [275] A. R. Patel und B. P. Agarwal, *Spiral etch pits in KBr single crystals*, J. Phys. D: Appl. Phys. **4**, 985 (1971).
- [276] A. R. Patel und B. P. Agarwal, *Whisker Growth and Etching on Potassium Bromide Single Crystals*, J. Cryst. Growth **8**, 279 (1971).
- [277] A. R. Patel und B. P. Agarwal, *Microstructures on (100) and (111) faces of KBr single crystals grown from aqueous solution*, J. Phys. D: Appl. Phys. **6**, 1318 (1973).
- [278] J. V. Macpherson, P. R. Unwin, A. C. Hillier und A. J. Bard, *In-Situ Imaging of Ionic Crystal Dissolution Using an Integrated Electrochemical/AFM Probe*, J. Am. Chem. Soc. **118**, 6445 (1996).
- [279] K. Sangwal und J. N. Sutaria, *Etching of MgO crystals in acids: surface micromorphology*, J. Mater. Sci. **11**, 2271 (1976).
- [280] K. Sangwal und S. K. Arora, *Etching of MgO crystals in acids: kinetics and mechanism of dissolution*, J. Mater. Sci. **13**, 1977 (1978).
- [281] K. Sangwal, T. C. Patel und M. D. Kotak, *On the kinetics and mechanism of dissolution of MgO crystals*, J. Mater. Sci. **14**, 1869 (1979).
- [282] K. Sangwal, *Dissolution kinetics of MgO crystals in aqueous acidic salt solutions*, J. Mater. Sci. **17**, 3598 (1982).
- [283] S. M. Critchley, M. R. Willis, M. J. Cook, J. McMurdo und Y. Maruyama, *Deposition of Ordered Phthalocyanine Films by Spin Coating*, J. Mater. Chem. **2**, 157 (1992).
- [284] W. K. Burton und N. Cabrera, *Crystal Growth and Surface Structure - Part I*, Faraday Disc. Chem. Soc. **5**, 33 (1949).
- [285] N. Cabrera und W. K. Burton, *Crystal Growth and Surface Structure - Part II*, Faraday Disc. Chem. Soc. **5**, 40 (1949).
- [286] F. C. Frank, *The Influence of Dislocations on Crystal Growth*, Faraday Disc. Chem. Soc. **5**, 48 (1949).
- [287] F. C. Frank, S. P. F. Humphreys-Owen, I. N. Stranski, H. K. Hardy, W. K. Burton, N. Cabrera, R. S. Bradley, J. L. Amoròs, C. W. Bunn und U. R. Evans, *General Discussion*, Faraday Disc. Chem. Soc. **5**, 66 (1949).
- [288] E. Bauser und H. Strunk, *Analysis of dislocations creating monomolecular growth steps*, J. Cryst. Growth **51**, 362 (1981).

- [289] E. Bauser und H. Strunk, *Dislocations as growth step sources in solution growth and their influence on interface structures*, Thin Solid Films **93**, 185 (1982).
- [290] F. C. Frank, *“Edge Dislocations as Crystal Growth Sources”*, J. Cryst. Growth **51**, 367 (1981).
- [291] N. Cabrera und M. M. Levine, *XLV. On the Dislocation Theory of Evaporation Crystals*, Philos. Mag. **1**, 450 (1956).
- [292] W. Schaarwächter, *Zum Mechanismus der Versetzungsätzung (I)*, Phys. Stat. Sol. **12**, 865 (1965).
- [293] W. Schaarwächter, *Zum Mechanismus der Versetzungsätzung (II)*, Phys. Stat. Sol. **12**, 375 (1965).
- [294] R. L. Schwoebel und E. J. Shipsey, *Step Motion on Crystal Surfaces*, J. Appl. Phys. **37**, 3682 (1966).
- [295] R. L. Schwoebel, *Step Motion on Crystal Surfaces. II*, J. Appl. Phys. **40**, 614 (1969).
- [296] G. Ehrlich und F. G. Hudda, *Atomic View of Surface Self-Diffusion: Tungsten on Tungsten*, J. Chem. Phys. **44**, 1039 (1966).
- [297] G. Ehrlich, *Atomic Displacements in One- and Two-Dimensional Diffusion*, J. Chem. Phys. **44**, 1050 (1966).
- [298] *Ostwald-Reifung*, <http://lexikon.gulli.com/Ostwald-Reifung>, 22.08.2008.
- [299] W. Ostwald, *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper*, Z. Phys. Chem. **22**, 289 (1897).
- [300] W. Ostwald, *Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper*, Z. Phys. Chem. **34**, 495 (1900).
- [301] I. M. Lifshitz und V. V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [302] R. Boistelle und J. P. Astier, *Crystallization Mechanisms in Solution*, J. Cryst. Growth **90**, 14 (1988).
- [303] J. D. Ng, B. Lorber, J. Witz, A. Théobald-Dietrich, D. Kern und R. Giegé, *The crystallization of biological macromolecules from precipitates: evidence for Ostwald ripening*, J. Cryst. Growth **168**, 50 (1996).
- [304] Z. Zhang und M. G. Lagally, *Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth*, Science **276**, 377 (1997).
- [305] C. Ratsch und J. A. Venables, *Nucleation theory and the early stages of thin film growth*, J. Vac. Sci. Technol. A **21**, S96 (2003).

- [306] R. Bennewitz, A. S. Foster, L. N. Kantorovich, M. Bammerlin, C. Loppacher, S. Schär, M. Guggisberg, E. Meyer und A. L. Shluger, *Atomically resolved edges and kinks of NaCl islands on Cu(111): Experiment and theory*, Phys. Rev. B **62**, 2074 (2000).

Liste der eigenen Publikationen

Bereits erschienen sind:

- Sevilay Akcöltekin, Tino Roll, Ender Akcöltekin, **Miriam Klusmann**, Henning Lebius und Marika Schleberger, *Enhanced susceptibility of $\text{CaF}_2(111)$ to adsorption due to ion irradiation*, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **267**, 683 (2009).
- Tino Roll, Marion Meier, Sevilay Akcöltekin, **Miriam Klusmann**, Henning Lebius und Marika Schleberger, *Conductive nanodots on the surface of irradiated CaF_2* , phys. stat. sol. (RRL) **2**, 209 (2008).
- Ender Akcöltekin, Thorsten Peters, Ralf Meyer, Andreas Duvenbeck, **Miriam Klusmann**, Isabelle Monnet, Henning Lebius und Marika Schleberger, *Creation of multiple nanodots by single ions*, Nat. Nanotechnol. **2**, 290 (2007).
- Roman Flesch, Jürgen Plenge, Sven Kühl, **Miriam Klusmann** und Eckart Rühl, *Photoionization of the primary photoproducts of $A(^2\Pi)$ -excited ClO* , J. Chem. Phys. **117**, 9663 (2002).
- Roman Flesch, Jürgen Plenge, Max Christian Schürmann, Sven Kühl, **Miriam Klusmann** und Eckart Rühl, *Single-photon ionization of the primary photofragments of chlorine monoxide*, Surf. Rev. Lett. **9**, 105 (2002).

In Vorbereitung befinden sich mit den vorläufigen Titeln:

- **Miriam Klusmann**, Sevilay Akcöltekin und Marika Schleberger, *Investigation of the etching influence of ethanol on $\text{KBr}(100)$ surfaces studied by scanning force microscopy under ambient conditions and in UHV*.
- **Miriam Klusmann**, Sevilay Akcöltekin und Marika Schleberger, *UHV dynamic force microscopy studies of the deposition of galvanoxy on $\text{KBr}(100)$ by pulse injection*.
- **Miriam Klusmann**, Andrea Kahlen, Paul Kögerler und Marika Schleberger, *Self-assembly of the giant keplerate $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ on $\text{HOPG}(0001)$* .

Danksagung

Auch wenn das Verfassen der vorliegenden Dissertation vor mir allein zu bewältigen war, so haben doch eine ganze Menge Leute auf die eine oder andere Art zu ihrem Gelingen beigetragen. Ihnen allen sei hier auf das Herzlichste für die Unterstützung gedankt.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Marika Schleberger, meiner Chefin, für die Betreuung des Promotionsvorhabens und die damit verbundene Diskussionsbereitschaft bedanken. Durch die Überlassung des behandelten Themas konnte ich interessante Einblicke in die Welt des molekularen Magnetismus, die Rastersondenmikroskopie, diverse Präparationsmethoden und die Ultrahochvakuumtechnik nehmen.

Prof. Dr. Heiko Wende danke ich freundlich für die Übernahme des Zweitgutachtens über die vorliegende wissenschaftliche Abhandlung.

Dr. Martin Görlich gebührt mein Dank für die Einarbeitung in die Bedienung des UHV AFM/STMs der Firma OMICRON und sein stetes Interesse am Fortschreiten meiner Promotion auch noch lange nach seinem Ausscheiden aus der Arbeitsgruppe.

Meine beiden Kolleginnen, Sevilay Akcöltekin und Andrea Kahlen, haben mich tatkräftig bei den Experimenten unterstützt, wofür ich ihnen an dieser Stelle ein herzliches Dankeschön aussprechen möchte.

Tino Roll danke ich für seine Diskussionsbereitschaft zur Lösung von Problemen rund ums Thema „AFM“, Dr. Henning Lebius, Thorsten Peters und Ender Akcöltekin sowie meiner Chefin für den schönen und überdies äußerst erfolgreichen Messaufenthalt am GANIL in Caen, Frankreich, im Herbst 2005.

Ohne die Hilfe von Christian Haake und Roland Kohn hätte ich Probleme mit meinem Arbeitsplatzrechner oder den Messrechnern oftmals nicht in der Griff bekommen, wofür ich mich an dieser Stelle nochmals bedanken möchte.

Unsere Arbeitsgruppe wäre nicht vollzählig, ohne unsere Sekretärin, Manuela Wahl, und unsere beiden Techniker, Valentin Sokolovsky und Axel Mühle, zu erwähnen. Diesen dreien sei für ihre Unterstützung ebenfalls gedankt – sei es für die schnelle Erledigung von Verwaltungsangelegenheiten, die technische Umsetzung von Ideen oder die Bestellung von benötigten Dingen.

Allen hier nicht namentlich aufgeführten Mitarbeitern der AG Schleberger danke ich ebenfalls für ihre Kollegialität und die freundliche Arbeitsatmosphäre sowie für fruchtbare Diskussionen.

Ein herzliches Dankeschön gebührt auch den Mitarbeitern der mechanischen sowie Elektronikwerkstätten in Osnabrück, Essen und Duisburg für die technische Realisierung von erforderlichen Bauteilen und die Reparaturen defekter Geräte.

Zuletzt, dafür aber umso herzlicher, bedanke ich mich bei meiner Mutter Māra und meinem Bruder Daniel, weil sie mich fortwährend unterstützt und auch in Phasen, in denen es mit der Promotion nicht so recht vorangehen wollte, immer an mich geglaubt haben, sowie bei allen Freunden, Verwandten und Bekannten, die auf vielfältigste Weise ihren Beitrag zum Gelingen dieser Dissertation geleistet haben. Meinem Bruder danke ich außerdem für zahlreiche Diskussionen über Fragestellungen chemischer Natur, die ihm als Chemiker natürlich einfach, mir als Physikerin aber durchaus nicht trivial erschienen sind, und seine Hilfe bei der Literaturrecherche sowie das Korrekturlesen einzelner Kapitel der vorliegenden Arbeit.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne zulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die Arbeit wurde unter wissenschaftlicher Betreuung durch Frau Prof. Dr. Marika Schleberger am Fachbereich Physik der Universität Duisburg–Essen angefertigt.

Osnabrück, im November 2008
